

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-134011  
(43)Date of publication of application : 20.05.1997

(51)Int.Cl.

G03F 7/038  
G03F 7/00  
G03F 7/004  
G03F 7/004  
G03F 7/027  
G03F 7/029  
G03F 7/031  
G03F 7/033  
G03F 7/30

(21)Application number : 08-236598

(71)Applicant : KONICA CORP

(22)Date of filing : 06.09.1996

(72)Inventor : HATTORI RYOJI  
KUROKI TAKAAKI  
MAEHASHI TATSUICHI  
KAWAKAMI SOTA

(30)Priority

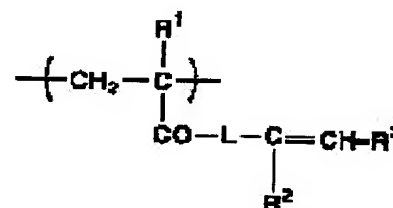
Priority number : 07231444    Priority date : 08.09.1995    Priority country : JP

(54) PHOTSENSITIVE COMPOSITION, PHOTSENSITIVE PLANOGRAPHIC PRINTING PLATE AND IMAGE FORMING METHOD USING SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a photopolymerizable photosensitive planographic printing plate having high sensitivity and excellent in printing resistance and a photopolymerizable compsn. fitted for the printing plate.

SOLUTION: This photosensitive compsn. contains a vinyl polymer having units represented by the formula and -COOH, a monomer, oligomer or prepolymer having one or more polymerizable double bonds, a photopolymn. initiator such as an org. peroxide or an onium salt, a polymn. inhibitor having a bonding part capable of trapping radicals and a fluorine-contg. surfactant. This planographic printing plate has a photosensitive layer contg. the compsn. on the Al substrate having a surface roughness Ra of 0.4-0.8 and/or a surface roughness Rz of 3.0-6.0. In the formula, each of R1 and R2 is H or methyl, R3 is H, alkyl or aryl and L is a divalent combining group.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-134011

(43) 公開日 平成9年(1997)5月20日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/038	5 0 1		G 0 3 F 7/038	5 0 1
7/00	5 0 3		7/00	5 0 3
7/004	5 0 2		7/004	5 0 2
	5 0 4			5 0 4
7/027	5 1 1		7/027	5 1 1

審査請求 未請求 請求項の数17 O L (全 29 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平8-236598	(71) 出願人	000001270 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号
(22) 出願日	平成8年(1996)9月6日	(72) 発明者	服部 良司 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会 社内
(31) 優先権主張番号	特願平7-231444	(72) 発明者	黒木 孝彰 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会 社内
(32) 優先日	平7(1995)9月8日	(72) 発明者	前橋 達一 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会 社内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

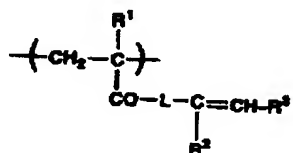
(54) 【発明の名称】 感光性組成物、感光性平版印刷版及びそれを用いた画像形成方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 高感度で、かつ耐刷性が優れた光重合型感光性平版印刷版及びそれに適した光重合性組成物並びに該感光性平版印刷版による画像形成方法を提供する。

【解決手段】 下記式(1)で示される単位と-COOHとを有するビニル系高分子重合体、重合性二重結合を有するモノマー、オリゴマー又はプレポリマー、光重合開始剤(有機過酸化物、オニウム塩等)、及びラジカルトラップ可能な結合部を有する重合禁止剤を含有する感光性組成物。上記において、フッ素系界面活性剤を含有する。表面粗さが(Ra=0.4~0.8)及び/又は(Rz=3.0~6.0)のアルミ支持体上に上記を含む感光層を有する感光性平版印刷版。

(1)

〔式中、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は各々水素原子又はメチル基、R

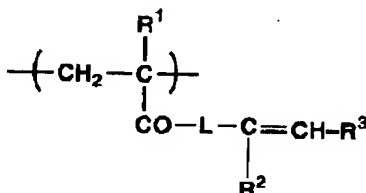
<sup>3</sup> は水素原子、アルキル基又はアリール基を表す。Lは2価の連結基を表す。〕

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 下記一般式(1)で示される単位を有しかつカルボキシル基を有するビニル系高分子重合体、(b) 重合性二重結合を1分子中に少なくとも1個有するモノマー、オリゴマー又はプレポリマー、(c) 光重合開始剤、及び(d) ラジカルトラップ可能な結合部を有する重合禁止剤を含有することを特徴とする感光性組成物。

## 【化1】

## 一般式(1)



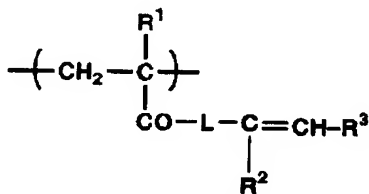
〔式中、 $\text{R}^1$ 及び $\text{R}^2$ は各々水素原子又はメチル基を表し、 $\text{R}^3$ は水素原子、アルキル基又はアリール基を表す。ただし、 $\text{R}^2$ がメチル基のとき $\text{R}^3$ は水素原子である。Lは2価の連結基を表す。〕

【請求項2】 重合禁止剤がアクリロイル基又はメタクリロイル基を有する重合禁止剤であり、かつ該重合禁止剤を0.001～5重量%含有することを特徴とする請求項1記載の感光性組成物。

【請求項3】 (a) 下記一般式(1)で示される単位を有しかつカルボキシル基を有するビニル系高分子重合体、(b) 重合性二重結合を1分子中に少なくとも1個有するモノマー、オリゴマー又はプレポリマー、(c) 有機過酸化物、及び(d) ラジカルトラップ可能な結合部を有する重合禁止剤を含有することを特徴とする感光性組成物。

## 【化2】

## 一般式(1)

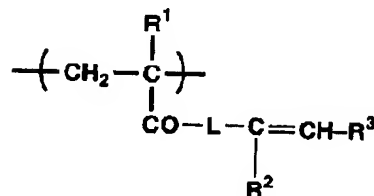


〔式中、 $\text{R}^1$ 及び $\text{R}^2$ は各々水素原子又はメチル基を表し、 $\text{R}^3$ は水素原子、アルキル基又はアリール基を表す。ただし、 $\text{R}^2$ がメチル基のとき $\text{R}^3$ は水素原子である。Lは2価の連結基を表す。〕

【請求項4】 (a) 下記一般式(1)で示される単位を有しかつカルボキシル基を有するビニル系高分子重合体、(b) 重合性二重結合を1分子中に少なくとも1個有するモノマー、オリゴマー又はプレポリマー、(c) オニウム塩、及び(d) ラジカルトラップ可能な結合部を有する重合禁止剤を含有することを特徴とする感光性組成物。

## 【化3】

## 一般式(1)



〔式中、 $\text{R}^1$ 及び $\text{R}^2$ は各々水素原子又はメチル基を表し、 $\text{R}^3$ は水素原子、アルキル基又はアリール基を表す。ただし、 $\text{R}^2$ がメチル基のとき $\text{R}^3$ は水素原子である。Lは2価の連結基を表す。〕

【請求項5】 オニウム塩がヨードニウム塩及びスルホニウム塩から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項4記載の感光性組成物。

【請求項6】 ヨードニウム塩及びスルホニウム塩から選ばれるオニウム塩の含有量が0.001～10重量%であることを特徴とする請求項5記載の感光性組成物。

【請求項7】 一般式(1)で示される単位の含有量が0.001～5重量%であることを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載の感光性組成物。

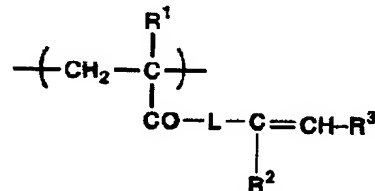
【請求項8】 一般式(1)中のLが $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-$ であることを特徴とする請求項1～7のいずれか1項に記載の感光性組成物。

【請求項9】 表面粗さがRaで0.4～0.8の範囲である表面を有するアルミニウム支持体の該表面上に、

(a) 下記一般式(1)で示される単位を有しかつカルボキシル基を有するビニル系高分子重合体、(b) 重合性二重結合を1分子中に少なくとも1個有するモノマー、オリゴマー又はプレポリマー、及び(c) 光重合開始剤を含有する感光層を有することを特徴とする感光性平版印刷版。

## 【化4】

## 一般式(1)



〔式中、 $\text{R}^1$ 及び $\text{R}^2$ は各々水素原子又はメチル基を表し、 $\text{R}^3$ は水素原子、アルキル基又はアリール基を表す。ただし、 $\text{R}^2$ がメチル基のとき $\text{R}^3$ は水素原子である。Lは2価の連結基を表す。〕

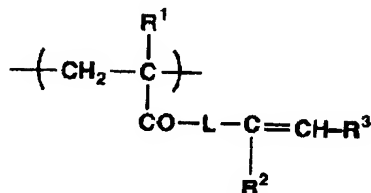
【請求項10】 表面粗さがRzで3.0～6.0の範囲であるアルミニウム支持体上に、(a) 下記一般式

(1)で示される単位を有しかつカルボキシル基を有するビニル系高分子重合体、(b) 重合性二重結合を1分子中に少なくとも1個有するモノマー、オリゴマー又はプレポリマー、及び(c) 光重合開始剤を含有する感光

層を有することを特徴とする感光性平版印刷版。

【化5】

一般式(1)



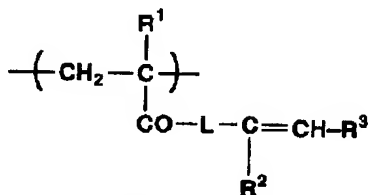
〔式中、 $\text{R}^1$  及び  $\text{R}^2$  は各々水素原子又はメチル基を表し、 $\text{R}^3$  は水素原子、アルキル基又はアリール基を表す。ただし、 $\text{R}^2$  がメチル基のとき  $\text{R}^3$  は水素原子である。L は2価の連結基を表す。〕

【請求項11】 表面粗さが、Raで0.4~0.8、Rzで3.0~6.0の範囲であるアルミニウム支持体上に、(a) 下記一般式(1)で示される単位を有しかつカルボキシル基を有するビニル系高分子重合体、

(b) 重合性二重結合を1分子中に少なくとも1個有するモノマー、オリゴマー又はプレポリマー、及び(c) 光重合開始剤を含有する感光層を有することを特徴とする感光性平版印刷版。

【化6】

一般式(1)



〔式中、 $\text{R}^1$  及び  $\text{R}^2$  は各々水素原子又はメチル基を表し、 $\text{R}^3$  は水素原子、アルキル基又はアリール基を表す。ただし、 $\text{R}^2$  がメチル基のとき  $\text{R}^3$  は水素原子である。L は2価の連結基を表す。〕

【請求項12】 感光層がフッ素系界面活性剤を0.001~5重量%含有することを特徴とする請求項9、10又は11記載の感光性平版印刷版。

【請求項13】 一般式(1)で示される単位の含有量が0.001~5重量%であることを特徴とする請求項9~12のいずれか1項に記載の感光性平版印刷版。

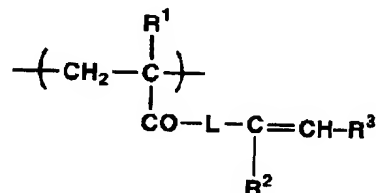
【請求項14】 一般式(1)中のLが-O-CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH<sub>2</sub>-O-CO-であることを特徴とする請求項9~13のいずれか1項に記載の感光性平版印刷版。

【請求項15】 (a) 下記一般式(1)で示される単位を有しかつカルボキシル基を有するビニル系高分子重合体、(b) 重合性二重結合を1分子中に少なくとも1個有するモノマー、オリゴマー又はプレポリマー、及び(c) 光重合開始剤を含有する感光層を支持体上に有する感光性平版印刷版を、0.001~20重量%の有機溶剤を含有するpH9以上の水系アルカリ水溶液で現像

することを特徴とする画像形成方法。

【化7】

一般式(1)



10 〔式中、 $\text{R}^1$  及び  $\text{R}^2$  は各々水素原子又はメチル基を表し、 $\text{R}^3$  は水素原子、アルキル基又はアリール基を表す。ただし、 $\text{R}^2$  がメチル基のとき  $\text{R}^3$  は水素原子である。L は2価の連結基を表す。〕

【請求項16】 一般式(1)で示される単位の含有量が0.001~5重量%であることを特徴とする請求項15記載の画像形成方法。

【請求項17】 一般式(1)中のLが-O-CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH<sub>2</sub>-O-CO-であることを特徴とする請求項15又は16記載の画像形成方法。

20 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は光重合性の感光性組成物、並びに該感光性組成物からなる感光層を有する感光性平版印刷版及びそれを用いた画像形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 光重合性組成物は、ネガ型の感光性平版印刷版の画像形成層として従来数多く用いられている。ところで、光重合性組成物を感光性平版印刷版に適用する場合、光重合性組成物からなる画像形成層とアルミニウム支持体との密着性及び該特性が関与する耐刷性は重要な問題である。

【0003】 しかしながら、広く実用されているネガ型感光性平版印刷版の画像形成層に用いられているジアゾニウム塩感光層を有する感光性平版印刷版に比べて、光重合性組成物の層は支持体との密着性が著しく悪いという欠点を有している。

【0004】 この欠点を改善する技術として、特公昭46-26521号にはリン酸陽極酸化被膜を形成したアルミニウム支持体、特公昭46-35685号にはポリビニルホスホン酸処理を施したアルミニウム支持体が開示されているが、何れも接着性は向上するものの非画像部の残色が不十分となり、印刷物の汚れが発生する原因となっていた。上記欠点を改善する別の技術として、ジアゾ接着を利用した光重合性組成物の層へのジアゾニウム塩添加及びジアゾニウム塩含有下引き層が特公昭50-7481号に開示されているが、これらの方法はジアゾニウム塩が分光増感できないためレーザーなどでのダイレクト製版に使用できないばかりか、環境的にも好ましくない。

【0005】特開昭60-76503号公報には、ベンゾフェノン基含有多価有機過酸化物と有機染料を用いた高重合性組成物が提案されているが、高感度であるものの支持体との接着が弱い難点がある。

【0006】特開昭61-148444号公報には、グリシジルアクリレート単位を2～50モル%含むアクリルバインダーと重合性化合物を含む光重合性組成物が提案されているが、保存時の酸素の影響を受けやすく性能が劣化し、未露光部が砂目に接着してしまい現像液に溶解しないため画像欠陥を生ずる問題がある。

【0007】特開平2-84651号公報には、側鎖末端にアリル基を有するアクリル構造単位を含むポリマーバインダーを有する光重合性感光性組成物により、高感度、貯蔵安定性、温度依存性等に優れた感光性組成物を提供する発明が開示されている。しかし、経時によりラジカル発生等により感度の低下及び非画像部の汚れ（現像不良）が発生する問題があった。

【0008】また、特開平2-289857号公報のように、カルボキシル基を有する共重合体に反応性基を有するユニットを導入することにより基板との密着性を向上させる技術が提案されている。しかしながら、経時によりラジカル発生等により感度の低下及び非画像部の汚れ（現像不良）が発生する問題があった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明の第1の目的は、感光性平版印刷版に適用したとき、高感度で耐刷性に優れ、経時により非画像部の汚れを生じない高品質の印刷物を得ることができ、また保存後の感度の低下がなく、更にレーザーで書き込み可能である光重合性感光性組成物を提供することである。

【0010】また、本発明の第2の目的は、上記感光性組成物の層を有する感光性平版印刷版による画像形成方法を提供することである。

【0011】

【課題を解決するための手段】上記本発明の第1の目的は下記（1）ないし（14）のいずれかによって達成され、上記本発明の第2の目的は下記（15）、（16）又は（17）によって達成される。

【0012】（1）（a）下記一般式（1）で示される単位を有しかつカルボキシル基を有するビニル系高分子重合体、（b）重合性二重結合を1分子中に少なくとも1個有するモノマー、オリゴマー又はプレポリマー、（c）光重合開始剤、及び（d）ラジカルトラップ可能な結合部を有する重合禁止剤を含有することを特徴とする感光性組成物。

【0013】

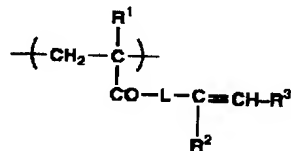
【化8】

（4）

特開平9-134011

6

一般式（1）



【0014】〔式中、 $\text{R}^1$ 及び $\text{R}^2$ は各々水素原子又はメチル基を表し、 $\text{R}^3$ は水素原子、アルキル基又はアリール基を表す。ただし、 $\text{R}^2$ がメチル基のとき $\text{R}^3$ は水素原子である。Lは2価の連結基を表す。〕

（2）重合禁止剤がアクリロイル基又はメタクリロイル基を有する重合禁止剤であり、かつ該重合禁止剤を0.001～5重量%含有することを特徴とする前記（1）に記載の感光性組成物。

【0015】（3）（a）前記一般式（1）で示される単位を有しかつカルボキシル基を有するビニル系高分子重合体、（b）重合性二重結合を1分子中に少なくとも1個有するモノマー、オリゴマー又はプレポリマー、

（c）有機過酸化物、及び（d）ラジカルトラップ可能な結合部を有する重合禁止剤を含有することを特徴とする感光性組成物。

【0016】（4）（a）前記一般式（1）で示される単位を有しかつカルボキシル基を有するビニル系高分子重合体、（b）重合性二重結合を1分子中に少なくとも1個有するモノマー、オリゴマー又はプレポリマー、

（c）オニウム塩、及び（d）ラジカルトラップ可能な結合部を有する重合禁止剤を含有することを特徴とする感光性組成物。

【0017】（5）オニウム塩がヨードニウム塩及びスルホニウム塩から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする前記（4）に記載の感光性組成物。

【0018】（6）ヨードニウム塩及びスルホニウム塩から選ばれるオニウム塩の含有量が0.001～10重量%であることを特徴とする前記（5）に記載の感光性組成物。

【0019】（7）前記一般式（1）で示される単位の含有量が0.001～5重量%であることを特徴とする前記（1）～（6）のいずれか1つに記載の感光性組成物。

【0020】（8）前記一般式（1）中のLが $-\text{O}-\text{C}(\text{H}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-)$ であることを特徴とする前記（1）～（7）のいずれか1つに記載の感光性組成物。

【0021】（9）表面粗さがRaで0.4～0.8の範囲である表面を有するアルミニウム支持体の該表面上に、（a）前記一般式（1）で示される単位を有しかつカルボキシル基を有するビニル系高分子重合体、（b）重合性二重結合を1分子中に少なくとも1個有するモノマー、オリゴマー又はプレポリマー、及び（c）光重合開始剤を含有する感光層を有することを特徴とする感光

性平版印刷版。

【0022】(10) 表面粗さが $R_z$ で3.0~6.0の範囲であるアルミニウム支持体上に、(a) 前記一般式(1)で示される単位を有しかつカルボキシル基を有するビニル系高分子重合体、(b) 重合性二重結合を1分子中に少なくとも1個有するモノマー、オリゴマー又はプレポリマー、及び(c) 光重合開始剤を含有する感光層を有することを特徴とする感光性平版印刷版。

【0023】(11) 表面粗さが、 $R_a$ で0.4~0.8、 $R_z$ で3.0~6.0の範囲であるアルミニウム支持体上に、(a) 前記一般式(1)で示される単位を有しかつカルボキシル基を有するビニル系高分子重合体、(b) 重合性二重結合を1分子中に少なくとも1個有するモノマー、オリゴマー又はプレポリマー、及び(c) 光重合開始剤を含有する感光層を有することを特徴とする感光性平版印刷版。

【0024】(12) 感光層がフッ素系界面活性剤を0.001~5重量%含有することを特徴とする前記(9)、(10)又は(11)に記載の感光性平版印刷版。

【0025】(13) 前記一般式(1)で示される単位の含有量が0.001~5重量%であることを特徴とする前記(9)~(12)のいずれか1つに記載の感光性平版印刷版。

【0026】(14) 前記一般式(1)中のLが $-O-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-CO-$ であることを特徴とする前記(9)~(13)のいずれか1つに記載の感光性平版印刷版。

【0027】(15) (a) 前記一般式(1)で示される単位を有しかつカルボキシル基を有するビニル系高分子重合体、(b) 重合性二重結合を1分子中に少なくとも1個有するモノマー、オリゴマー又はプレポリマー、及び(c) 光重合開始剤を含有する感光層を支持体上に有する感光性平版印刷版を、0.001~20重量%の有機溶剤を含有するpH9以上の水系アルカリ水溶液で現像することを特徴とする画像形成方法。

【0028】(16) 前記一般式(1)で示される単位の含有量が0.001~5重量%であることを特徴とする前記(15)に記載の画像形成方法。

【0029】(17) 前記一般式(1)中のLが $-O-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-CO-$ であることを特徴とする前記(15)又は(16)に記載の画像形成方法。

【0030】以下、本発明について詳述する。

【0031】まず、前記一般式(1)で示される単位を有しかつカルボキシル基を有するビニル系高分子重合体(以下「本発明のビニル系高分子重合体」という)について説明する。

【0032】前記一般式(1)において、 $R^3$ が表すアルキル基としては、メチル基、エチル基等炭素数7まで

のアルキル基が好ましく、 $R^3$ が表すアリール基としてはフェニル基、ナフチル基等の炭素数10までのアリール基が好ましい。Lが表す2価の連結基としては、例えば、 $-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-$ 、 $-OCH_2CH(OH)CH_2OCO-$ 、 $-OCH_2CH_2OCONH-R^4-NHCOOCH_2-$ ( $R^4$ はp-フェニレン基)、 $-OCH_2CH_2OCOCH_2CH_2COOCH_2-$ 、 $-OCH_2CH_2OCO-R^5-COOCH_2-$ ( $R^5$ はo-フェニレン基)等が挙げられる。本発明において、Lは $-O-CH_2CH(OH)-CH_2O-CO-$ であることが好ましい。

【0033】本発明のビニル系高分子重合体は、前記一般式(1)で示される単位を好ましくは0.001~10重量%、より好ましくは0.001~5重量%含有する。前記一般式(1)で示される単位の含有量が0.001重量%より低い場合には、保存後の汚れ及び感度低下並びに耐刷性が劣化し易く、5重量%特に10重量%を越えると合成中ゲル化してしまい収率が悪く実用上支障がある。

【0034】また、カルボキシル基の含有量は、酸価で3~300が好ましく、より好ましくは10~200である。カルボキシル基の含有量が酸価で3より低い場合にはアルカリ現像液での現像が困難であり、酸価で20より多い場合には電気絶縁性が劣化する傾向がある。

【0035】本発明のビニル系高分子重合体中へのカルボキシル基の導入は該重合体を合成する際に予めカルボキシル基を有するモノマー、例えば、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸類、例えばアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸等又はこれらの誘導体を共重合性成分として加える方法を使用することができる。上記のような誘導体を使用する場合、一度無水物(無水マレイン酸等)で共重合させ、その後の片側のカルボン酸部分にメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコールで無水物を加水分解して片側のカルボン酸部分に長鎖のアルキル基を付加することもできる。また、高分子重合体中の活性基、例えばヒドロキシル基、アミノ基にジカルボン酸や酸無水物を高分子反応させる方法等により行なわれる。

【0036】前記一般式(1)で示される重合単位を含みかつ $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸を含む重合体の合成は、第一ステップとして $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸を含有するビニル共重合体を公知の方法で合成した後、第二のステップとしてグリシジル基(エポキシ基)を含有する不飽和エチレン性化合物を添加して合成することができる。グリシジル基(エポキシ基)を含有する不飽和エチレン性化合物としては、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート等を代表例として挙げられるがこれらに限定されるものでなく、グリシジル基(エポキシ基)を含有する不飽和エチレン性化合物であればよ

い。

【0037】本発明のビニル系高分子重合体に含まれる前記一般式(1)で示される重合単位以外の構成モノマーとしては、下記(1)～(17)に記載するモノマーが挙げられる。

【0038】(1)芳香族水酸基を有するモノマー、例えば、*o*-ヒドロキシスチレン、*p*-ヒドロキシスチレン、*m*-ヒドロキシスチレン、*o*-ヒドロキシフェニルアクリレート、*p*-ヒドロキシフェニルアクリレート、*m*-ヒドロキシフェニルアクリレート等。

【0039】(2)脂肪族水酸基を有するモノマー、例えば、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、*N*-メチロールアクリルアミド、*N*-メチロールメタクリルアミド、4-ヒドロキシブチルアクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、5-ヒドロキシペンチルアクリレート、5-ヒドロキシペンチルメタクリレート、6-ヒドロキシヘキシルアクリレート、6-ヒドロキシヘキシルメタクリレート、*N*-(2-ヒドロキシエチル)アクリルアミド、*N*-(2-ヒドロキシエチル)メタクリルアミド、ヒドロキシエチルビニルエーテル等。

【0040】(3)アミノスルホン基を有するモノマー、例えば、*m*-アミノスルホンフェニルメタクリレート、*p*-アミノスルホンフェニルメタクリレート、*m*-アミノスルホンフェニルアクリレート、*p*-アミノスルホンフェニルアクリレート、*N*-(*p*-アミノスルホンフェニル)メタクリルアミド、*N*-(*p*-アミノスルホンフェニル)アクリルアミド等。

【0041】(4)スルホンアミド基を有するモノマー、例えば、*N*-(*p*-トルエンスルホン)アクリルアミド、*N*-(*p*-トルエンスルホン)メタクリルアミド等。

【0042】(5) $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸類、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸等。

【0043】(6)置換または無置換のアルキルアクリレート、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸ヘプチル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ノニル、アクリル酸デシル、アクリル酸ウンデシル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸-2-クロロエチル、*N*、*N*-ジメチルアミノエチルアクリレート、グリシジルアクリレート等。

【0044】(7)置換または無置換のアルキルメタクリレート、例えば、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸アミル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸ヘプチル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸ノニル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸ウンデシル、

メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸-2-クロロエチル、*N*、*N*-ジメチルアミノエチルメタクリレート、グリシジルメタクリレート等。

【0045】(8)アクリルアミドもしくはメタクリルアミド類、例えば、アクリルアミド、メタクリルアミド、*N*-エチルアクリルアミド、*N*-ヘキシルアクリルアミド、*N*-シクロヘキシルアクリルアミド、*N*-フェニルアクリルアミド、*N*-ニトロフェニルアクリルアミド、*N*-エチル-*N*-フェニルアクリルアミド、*N*-(4-ヒドロキシフェニル)アクリルアミド、*N*-(4-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド等。

【0046】(9)フッ化アルキル基を含有するモノマー、例えば、トリフルオロエチルアクリレート、トリフルオロエチルメタクリレート、テトラフルオロプロピルアクリレート、テトラフルオロプロピルメタクリレート、ヘキサフルオロプロピルメタクリレート、オクタフルオロペンチルアクリレート、オクタフルオロペンチルメタクリレート、ヘプタデカフルオロデシルアクリレート、ヘプタデカフルオロデシルメタクリレート、*N*-ブチル-*N*-(2-アクリロキシエチル)ヘプタデカフルオロオクチルスルホンアミド等。

【0047】(10)ビニルエーテル類、例えば、エチルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル等。

【0048】(11)ビニルエステル類、例えば、ビニルアセテート、ビニルクロロアセテート、ビニルブチレート、安息香酸ビニル等。

【0049】(12)スチレン類、例えば、スチレン、メチルスチレン、クロロメチルスチレン等。

【0050】(13)ビニルケトン類、例えば、メチルビニルケトン、エチルビニルケトン、プロピルビニルケトン、フェニルビニルケトン等。

【0051】(14)オレフィン類、例えば、エチレン、プロピレン、イソブチレン、ブタジエン、イソプレン等。

【0052】(15)*N*-ビニルピロリドン、*N*-ビニルカルバゾール、4-ビニルピリジン等。

【0053】(16)シアノ基を有するモノマー、例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、2-ペンテンニトリル、2-メチル-3-ブテンニトリル、2-シアノエチルアクリレート、*o*-シアノスチレン、*m*-シアノスチレン、*p*-シアノスチレン等。

【0054】(17)アミノ基を有するモノマー、例えば、*N*、*N*-ジエチルアミノエチルメタクリレート、*N*、*N*-ジメチルアミノエチルアクリレート、*N*、*N*-ジメチルアミノエチルメタクリレート、ポリブタジエンウレタンアクリレート、*N*、*N*-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、*N*、*N*-ジメチルアクリルアミド、

10

20

30

40

50

アクリロイルモルホリン、N-イソプロピルアクリルアミド、N, N-ジエチルアクリルアミド等。

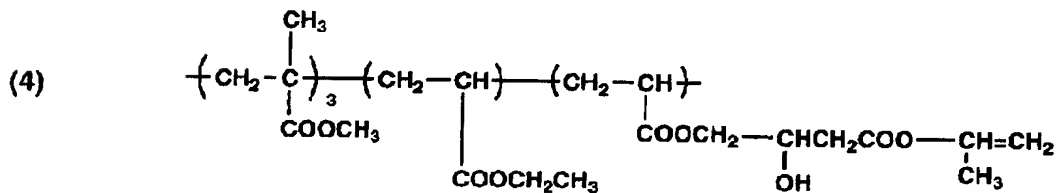
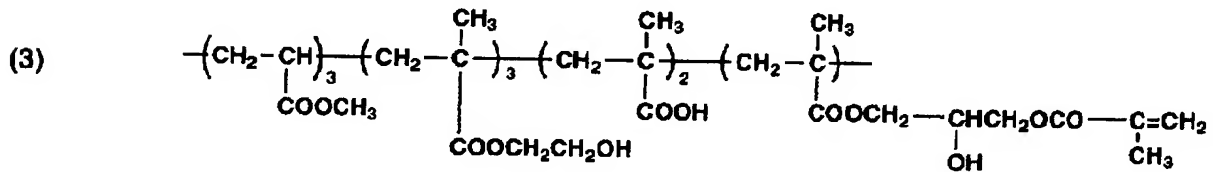
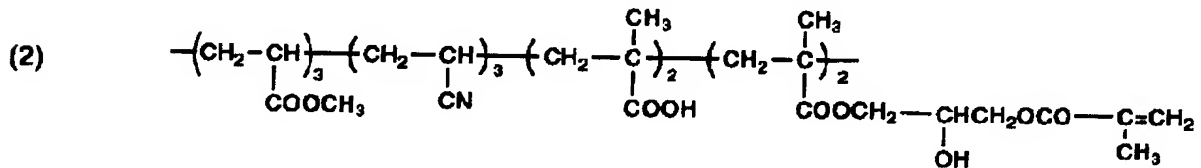
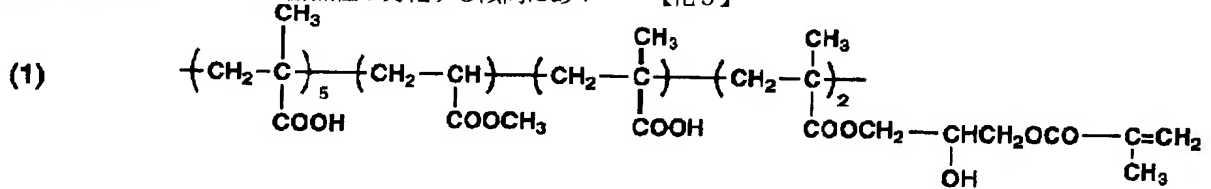
【0055】本発明のビニル系高分子重合体の分子量は5000~100000が好ましく、より好ましくは700~50000である。分子量が5000より小さいと塗膜形成能が低下し、また耐熱性が劣化する傾向にあ\*

\*る。逆に10000より大きい場合には保存中にゲル化反応が起きやすく安定性が問題となる。

【0056】本発明のビニル系高分子重合体の具体例としては、例えば下記のものが挙げられる。

【0057】

【化9】

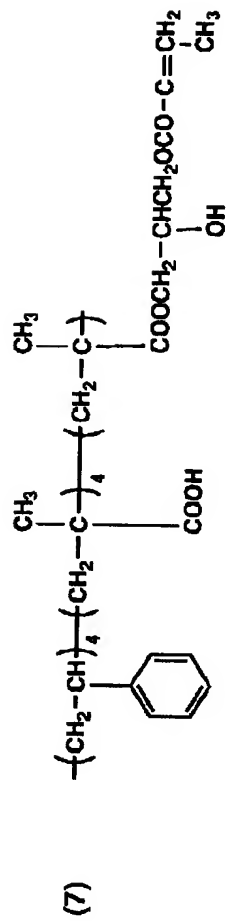
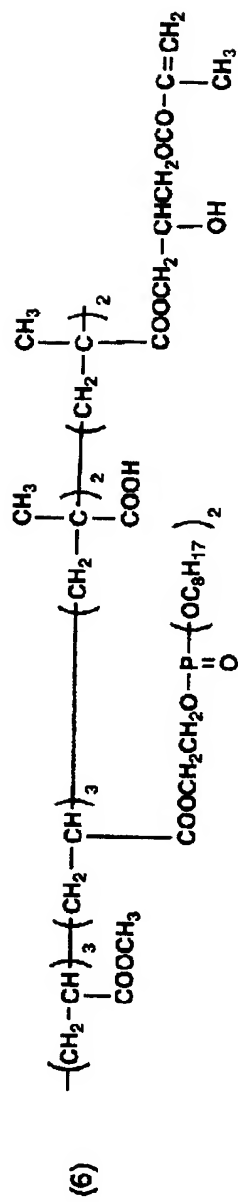
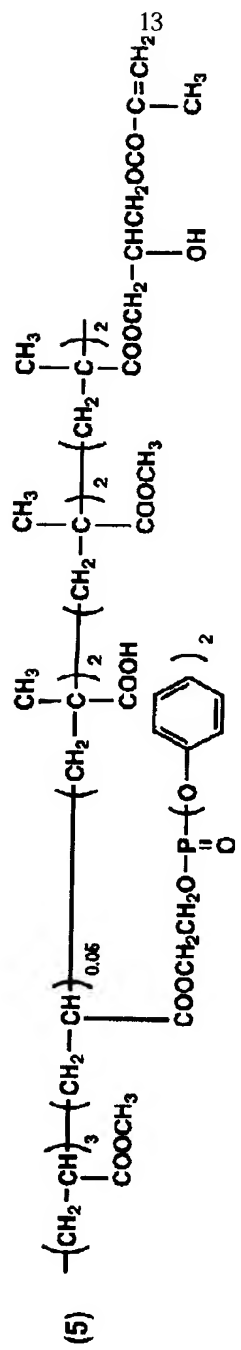


【0058】

【化10】



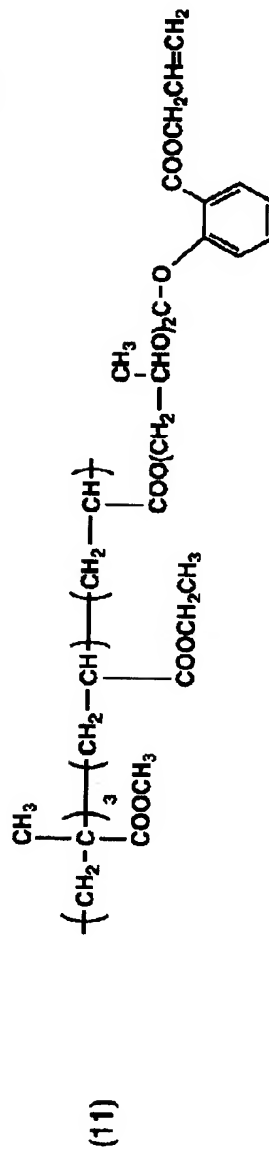
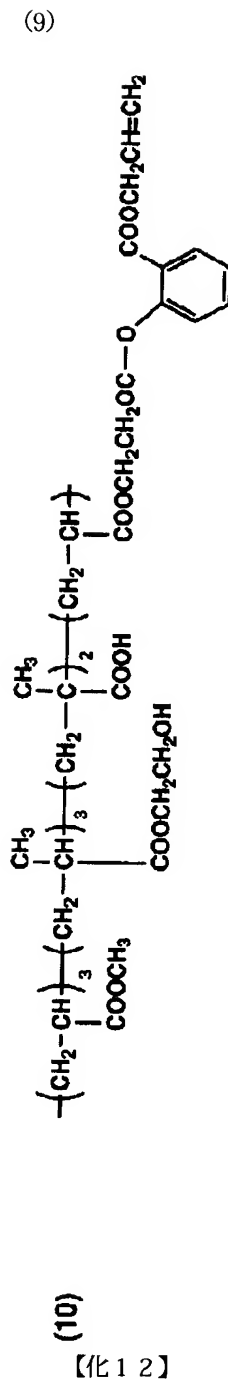
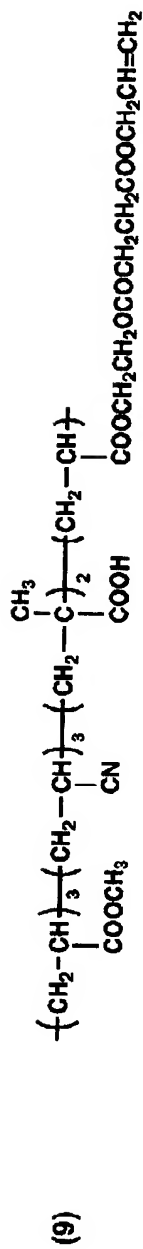
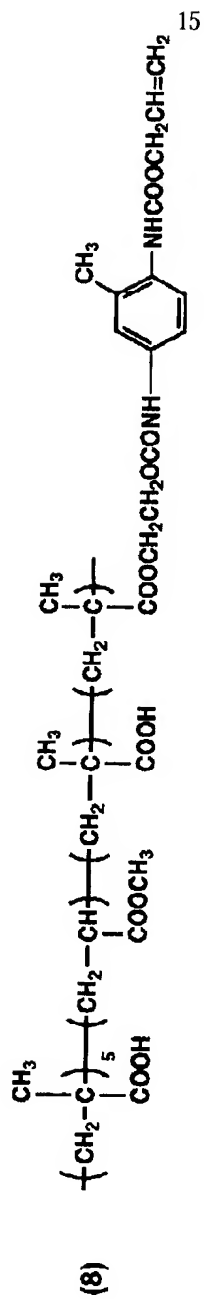
【0059】



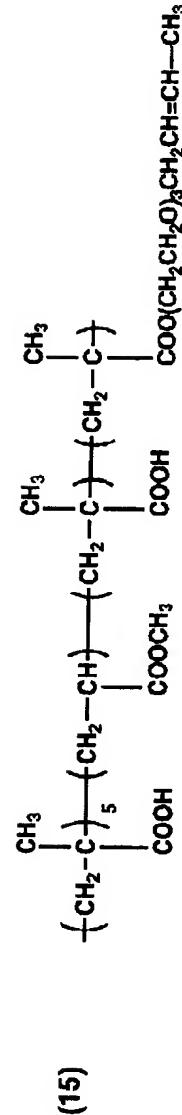
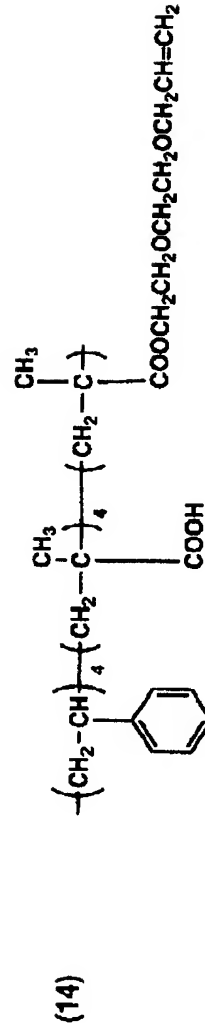
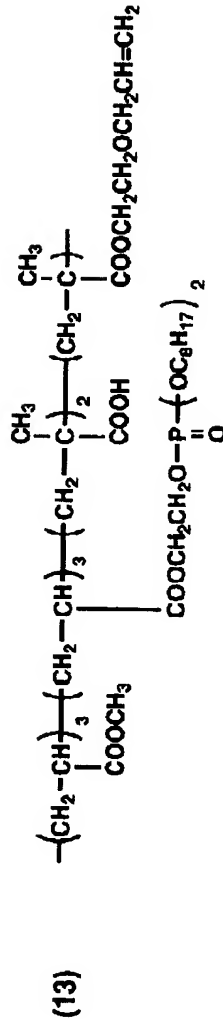
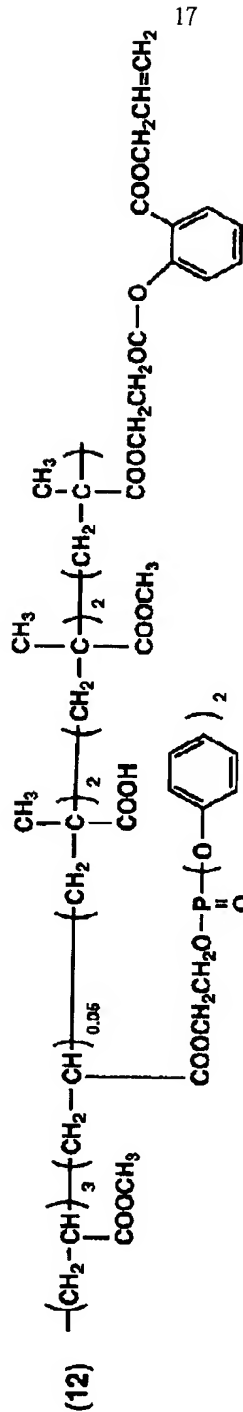
(8)

特開平9-134011  
14

【0060】



特開平9-134011  
16



【0061】請求項1ないし14に係る発明において、重合性二重結合を1分子中に少なくとも1個有するモノマー又はオリゴマーとしては、ラジカル重合可能なエチレン性不飽和結合を1分子中に少なくとも1個有するモノマー、オリゴマー又はプレポリマーであればどのようなものでもよく、公知の化合物が特に制限はなく使用することができる。具体的化合物としては、例えば、2-エチルヘキシルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、グリセロールアクリレート、テトラヒド

ロフルフリルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、ノニルフェノキシエチルアクリレート、テトラヒドロフルフリルオキシエチルアクリレート、テトラヒドロフルフリルオキシヘキサノリドアクリレート、1, 3-ジオキサンアルコールの  $\varepsilon$ -カプロラクトン付加物のアクリレート、1, 3-ジオキソランアクリレート等の単官能アクリル酸エステル類、あるいはこれらのアクリレートをメタクリレート、イタコネート、クロトネート、マレエートに代えたメタクリル酸、イタコン酸、ク

ロトン酸、マレイン酸エステル、例えば、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ヒドロキノンジアクリレート、レゾルシンジアクリレート、ヘキサンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールのジアクリレート、ネオペンチルグリコールアジペートのジアクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールの $\epsilon$ -カプロラクトン付加物のジアクリレート、2-(2-ヒドロキシ-1, 1-ジメチルエチル)-5-ヒドロキシメチル-5-エチル-1, 3-ジオキサンジアクリレート、トリシクロデカンジメチロールアクリレート、トリシクロデカンジメチロールアクリレートの $\epsilon$ -カプロラクトン付加物、1, 6-ヘキサンジオールのジグリシジルエーテルのジアクリレート等の2官能アクリル酸エステル類、あるいはこれらのアクリレートをメタクリレート、イタコネート、クロトネート、マレエートに代えたメタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸エステル、例えばトリメチロールプロパントリアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの $\epsilon$ -カプロラクトン付加物、ピロガロールトリアクリレート、プロピオン酸・ジペンタエリスリトールトリアクリレート、プロピオン酸・ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、ヒドロキシピバリンアルデヒド変性ジメチロールプロパントリアクリレート等の多官能アクリル酸エステル酸、あるいはこれらのアクリレートをメタクリレート、イタコネート、クロトネート、マレエートに代えたメタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸エステル、ホスファゼンモノマー、トリエチレングリコール、イソシアヌール酸EO変性ジアクリレート、イソシアヌール酸EO変性トリアクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジアクリレート、トリメチロールプロパンアクリル酸安息香酸エステル、アルキレングリコールタイプアクリル酸変性、ウレタン変性アクリレート等が挙げられる。中でも、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル化合物が特に好適に使用できる。これらの化合物のうち1種または2種以上を混合して用いることができる。

【0062】その他に、付加重合もしくは架橋可能な化合物として、適当な分子量のオリゴマーにアクリル酸、またはメタクリル酸を導入し、光重合性を付与した、所謂プレポリマーと呼ばれるものも好適に使用できる。これらはプレポリマーだけ1種または2種以上を混合して

用いてもよいし、上述のモノマー類と混合して用いても良い。プレポリマーとして、例えばアジピン酸、トリメリット酸、マレイン酸、フタル酸、テレフタル酸、ハイミック酸、マロン酸、こはく酸、グルタル酸、イタコン酸、ピロメリット酸、フマル酸、グルタル酸、ピメリン酸、セバシン酸、ドデカン酸、テトラヒドロフタル酸等の多塩基酸と、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレンオキサイド、1, 4-ブタンジオール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール等の多価のアルコールの結合で得られるポリエステルに(メタ)アクリル酸を導入したポリエステルアクリレート類、例えば、ビスフェノールA・エピクロロヒドリン・(メタ)アクリル酸、フェノールノボラック・エピクロロヒドリン・

(メタ)アクリル酸のようにエポキシ樹脂に(メタ)アクリル酸を導入したエポシアクリレート類、例えば、エチレングリコール・アジピン酸・トリレンジイソシアネート・2-ヒドロキシエチルアクリレート、ポリエチレングリコール・トリレンジイソシアネート・2-ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルフタルメタクリレート・キシレンジイソシアネート、1, 2-ポリブタジエングリコール・トリレンジイソシアネート・2-ヒドロキシエチルアクリレート、トリメチロールプロパン・プロピレングリコール・トリレンジイソシアネート・2-ヒドロキシエチルアクリレートのように、ウレタン樹脂に(メタ)アクリル酸を導入したウレタンアクリレート、例えば、ポリシロキサンアクリレート、ポリシロキサン・ジイソシアネート・2-ヒドロキシエチルアクリレート等のシリコーン樹脂アクリレート類、その他、油変性アルキッド樹脂に(メタ)アクリロイル基を導入したアルキッド変性アクリレート類、スピラン樹脂アクリレート類等が挙げられる。

【0063】重合又は硬化可能な化合物は全感光性層組成物中の5重量%以上(好ましくは10重量%以上)、80重量%(好ましくは70重量%以下)の範囲で配合される。

【0064】請求項1、2、9、10、11又は15に係る発明において、光重合開始剤としては、トリハロメチル基に置換されたs-トリアジン化合物(例えば2, 4, 6-トリス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-メトキシフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジンおよび特開平2-306247号記載の化合物など)、鉄アレーン錯体(例えば( $\eta^6$ -イソプロピルベンゼン)( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)鉄ヘキサフルオロホスフェートなど)、有機過酸化物、オニウム塩(例えばジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジフェニルヨ

ードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニル  
 ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジブチ  
 ルフェナシルスルホニウムテトラフルオロボレート、ジ  
 ブチル（4-ヒドロキシフェニル）スルホニウムテトラ  
 フルオロボレート、トリフェニルスルホニウムトリフル  
 オロアセテート、トリフェニルスルホニウムテトラフル  
 オロボレート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオ  
 ロホスフェート、トリス（4-チオメトキシフェニル）  
 スルホニウムヘキサフルオロホスフェート、トリフェニ  
 ルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフ  
 ェニルセレノニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリ  
 フェニルテルロニウムヘキサフルオロアンチモネー  
 ト、米国特許4,258,128号、J. Polym.  
 Sci., Polym. Chem. Ed. (ジャーナル  
 ・ポリマー・サイエンス・ポリマー・ケミカル・エディ  
 ション) 17, 977 (1979)、同18, 2677  
 (1980)、同18, 2697 (1980)、Adv  
 ance in Polym. Sci. (アドバンス・  
 イン・ポリマー・サイエンス), 62, 1 (1984)  
 記載の化合物など)、アリールジアゾニウム塩、ジアゾ  
 ケトン、o-ニトロベンジルエステル、スルホン酸エス  
 テル、シラノール-アルミニウム錯体、特開平4-36  
 7865号記載のハロゲン置換されたアルコキシ基含有  
 芳香族化合物、特開平4-367864号記載のハロゲン  
 置換されたアルキル基を有する芳香族化合物などが挙  
 げられる。好ましい光重合開始剤として有機過酸化物及  
 びオニウム塩が挙げられる。

【0065】請求項3に係る発明の感光性組成物に含有  
 させる有機過酸化物は分子中に酸素-酸素混合結合を1  
 個以上有する有機過酸化物であるが、その具体例として  
 は、例えば、メチルエチルケトンパーオキシサイド、メチ  
 ルイソブチルケトンパーオキシサイド、シクロヘキサノン  
 パーオキシサイド、メチルシクロヘキサノンパーオキシサ  
 イド、3,3,5-トリメチルシクロヘキサノンパーオキシ  
 サイドなどのケトンパーオキシサイド類、アセチルパーオ  
 キサイド、プロピオニルパーオキシサイド、イソブチリル  
 パーオキシサイド、オクタノイルパーオキシサイド、3,  
 5,5-トリメチルヘキサノイルパーオキシサイド、デカ  
 ノイルパーオキシサイド、ラウロイルパーオキシサイド、ベ  
 ンゾイルパーオキシサイド、p-クロロベンゾイルパーオ  
 キサイド、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキシサ  
 イド、アセチルシクロヘキサンスルホニルパーオキシサ  
 イドなどのジアシルパーオキシサイド類、tert-ブチルヒ  
 ドロパーオキシサイド、クメンヒドロパーオキシサイド、ジ  
 イソプロピルベンゼンヒドロパーオキシサイド、p-メタ  
 ンヒドロパーオキシサイド、2,5-ジメチルヘキサノ-

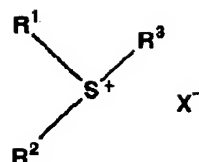
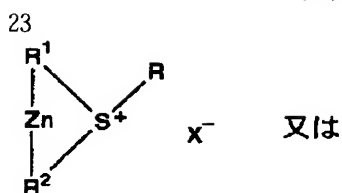
2,5-ジヒドロパーオキシサイド、1,1,3,3-テ  
 トラメチルブチルヒドロパーオキシサイドなどのヒドロパ  
 ーオキシサイド類、ジ-tert-ブチルパーオキシサ  
 イド、tert-ブチルクミルパーオキシサイド、1,3-  
 ビス(tert-ブチルパーオキシイソプロピル)ベン  
 ゼン、1,4-ビス(tert-ブチルパーオキシイソ  
 プロピル)ベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ  
 (tert-ブチルパーオキシ)ヘキサノ-2,5-ジ  
 (tert-ブチルパーオキシ)ヘキサノ-3などのジアルキルパーオキシサイド類、1,1-  
 -ビス-tert-ブチルパーオキシ-3,3,5-トリ  
 メチルシクロヘキサノ-4,4-ビス  
 (tert-ブチルパーオキシ)バレレート、2,2-  
 ビス(tert-ブチルパーオキシ)ブタンなどのパー  
 オキシケタール類、tert-ブチルパーオキシアセテ  
 ート、tert-ブチルパーオキシイソブチレート、t  
 ert-ブチルパーオキシオクタエート、tert-ブ  
 チルパーオキシピバレート、tert-ブチルパーオキ  
 シネオデカネート、tert-ブチルパーオキシ-3,  
 5,5-トリメチルヘキサノエート、tert-ブチル  
 パーオキシベンゾエート、ジ-tert-ブチルパーオ  
 キシフタレート、ジ-tert-ブチルパーオキシイソ  
 フタレート、tert-ブチルパーオキシラウレート、  
 2,5-ジメチル-2,5-ジベンゾイルパーオキシヘ  
 キサンなどのアルキルパーエステル類、ジ-2-エチル  
 ヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ-イソプロピル  
 パーオキシジカーボネート、ジ-sec-ブチルパーオ  
 キシカーボネート、ジ-n-プロピルパーオキシジカー  
 ボネート、ジ-メトキシイソプロピルパーオキシジカー  
 ボネート、ジ-3-メトキシブチルパーオキシジカーボ  
 ネート、ジ-2-エトキシエチルパーオキシジカーボネ  
 ート、ビス-(4-tert-ブチルシクロヘキシル)  
 パーオキシジカーボネート、tert-ブチルパーオキ  
 シジイソプロピルカーボネートなどのパーオキシカーボ  
 ネート類、コハク酸パーオキシサイドに代表される水溶性  
 パーオキシサイド類が挙げられる。

【0066】請求項5~8に係る発明の感光性組成物に  
 含有させるオニウム塩としてはスルホニウム塩又はヨード  
 ニウム塩が好ましい。スルホニウム塩及びヨードニウ  
 ム塩から選ばれるオニウム塩の量は感光性組成物の0.  
 001~10重量%の範囲が好ましい。

【0067】スルホニウム塩としては下記式で表される  
 芳香族スルホニウム塩が挙げられる。

【0068】

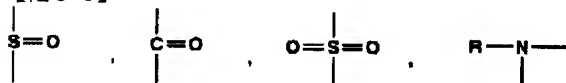
【化13】



【0069】上記式中 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 及び $\text{R}^3$ は、同一又は異なっていてよいが、このような基のうち少なくとも1個は芳香族基である。このような基は、炭素原子数4～20の芳香族環基（例えば、それぞれ置換又は未置換のフェニル基、ナフチル基、チエニル基及びフラニル基）から選択されうる。芳香族基は、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ハロゲン等のような基及び炭素原子数1～20のアルキル基で置換されていてよい。オニウム塩の説明において使用する用語「アルキル基」は、置換アルキル基（例えばハロゲン、水酸基、アルコキシ基、アリール基のような置換基を有するアルキル基）を包含するものとする。 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 及び $\text{R}^3$ は、それぞれ芳香族基であるのが好ましい。Zは酸素、硫黄、

【0070】

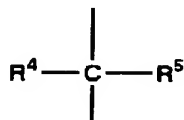
【化14】



【0071】〔式中、Rはアリール基（炭素原子数6～20：例えばフェニル基）又はアシル基（炭素原子数2～20：アセチル基、ベンゾイル基等）を表す〕、炭素-炭素結合又は

【0072】

【化15】



【0073】〔式中 $\text{R}^4$ 及び $\text{R}^5$ は水素、炭素原子数1～4個のアルキル基及び炭素原子数2～4個のアルケニル基から成る群から選択される〕から成る群から選択され、nは0又は1であり、 $\text{X}^-$ は任意の陰イオンである。

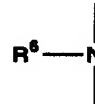
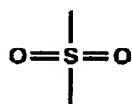
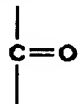
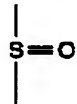
【0074】該陰イオンの個々の性質は、スルホニウム陽イオンを増感する目的には限定的ではないが、多くの用途には、芳香族スルホニウム化合物が、Xがテトラフルオロボレート、ヘキサフルオロホスフェート、ヘキサフルオロアルゼネート、ヘキサフルオロアンチモネート及びヒドロキシペンタフルオロアンチモネートから選択されている錯塩の形で存在するのが好ましい（例えば、エポキシ樹脂又はエポキシ樹脂とポリオールのようなカチオン重合性物質の光開始のために）。

【0075】芳香族スルホニウム塩は公知であり、当業界に認められている。トリアリール置換スルホニウム化合物は、例えば、ウイーガン（C. H. Wiegand）

d）等著、「シンセシス・アンド・リアクションズ・オブ・トリアリールスルホニウム・ハライズ（Synthesis and Reactions of Triarylsulfonium Halides）」、J. Org. Chem. 33巻2671～75頁（1968年）に記載されている操作によって製造されうる。アルキル置換基を有する芳香族スルホニウム塩は、オクーボ（K. Okhubo）等著、J. Org. Chem. 36巻3149～55頁（1971年）に記載されている操作によって製造することができる。トリアリール置換スルホニウム化合物を製造する好ましい方法は、米国特許第2,807,648号明細書に記載されており、該化合物からスルホニウム錯塩を製造することができる。スルホニウム塩は、対応する単純な塩、例えば重硫酸塩又はハロゲン化物塩から、金属若しくはアンモニウム塩又は所望の錯陰イオンの酸のメタセシスによって製造することができる。

【0076】スルホニウム錯塩は、少なくとも1個、好ましくは3個の芳香族基で置換されている。代表的基は、炭素原子数4～20の芳香族基であり、フェニル基、チエニル基及びフラニル基から選択される。これらの芳香族基は、場合により1個以上の融合ベンゾ環（例えばナフチル基等；ベンゾチエニル基、ジベンゾチエニル基；ベンゾフラニル基、ジベンゾフラニル基；等）有していてもよい。このような芳香族基は、必要に応じ、1個以上の下記の基又は錯塩を使用する個々の組成物中に存在する他の成分と本質的に対応しない他の基によって置換されていてよい。このような基として次のような基が挙げられる：ハロゲン、ニトロ基、アリール基、エステル基（例えばメトキシカルボニル基及びエトキシカルボニル基のようなアルコキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基並びにアセトキシ基及びプロピオニルオキシ基のようなアシルオキシ基）、アルコキシ基（例えばメトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基等）、アリール基（例えばフェニル基）、アルキル基（例えばメチル基、エチル基、t-ブチル基等）、アリールオキシ基（例えばフェノキシ基）、アルキルスルホニル基（例えばメチルスルホニル基、エチルスルホニル基等）、アリールスルホニル基（例えばフェニルスルホニル基）、ヒドロカルビルチオ基（例えばp-フェニルチオ基、メチルチオ基等）、パーフルオロアルキル基（例えばトリフルオロメチル基、パーフルオロエチル基等）及びパーフルオロアルキルスルホニル基（例えばトリフルオロメチルスルホニル基、パーフルオロブチルスルホニル基等）。

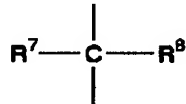
【0077】適当な芳香族スルホニウム錯塩光重合開始剤は、例えば下記のものである：トリフェニルスルホニウムテトラフルオロボレート、メチルジフェニルスルホニウムテトラフルオロボレート、ジメチルフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニルナフチルスルホニウムヘキサフルオロアルゼネート、トリトリルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、アニシルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウムテトラフルオロボレート、4-クロロフェニルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、トリ(4-フェノキシフェニル)スルホニウムヘキサフルオロホスフェート、ジ(4-エトキシフェニル)メチルスルホニウムヘキサフルオロアルゼネート、4-アセトニルフェニルジフェニルスルホニウムテトラフルオロボレート、4-チオメトキシフェニルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、ジ(メトキシスルホニルフェニル)メチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジ(ニトロフェニル)フェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジ(カルボメトキシフェニル)メチルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、4-アセトアミドフェニルジフェニルスルホニウム\*



【0081】〔式中、 $\text{R}^6$ は炭素原子数6~20のアリール基又は炭素原子数2~20のアシル基(例えばそれぞれ置換又は未置換のフェニル基、アシル基、ベンゾイル基等、2種のスルホニウム光重合開始剤について先に記載したもの)、炭素-炭素結合又は

【0082】

【化18】



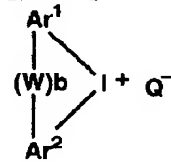
【0083】〔式中、 $\text{R}^7$ 及び $\text{R}^8$ は各々水素原子、炭素原子数1~4のアルキル基及び炭素原子数2~4のアルケニル基から選択される〕から選択され、bは0又は1であり、Qは任意の陰イオン( $\text{X}^-$ について先に記載したものと同一)、好ましくはテトラフルオロボレート、ヘキサフルオロホスフェート、ヘキサフルオロアルゼネート、ヘキサフルオロアンチモネートから選択されたハロゲン含有錯塩イオンである。

【0084】有用なヨードニウム塩には下記のものが含まれる：ジフェニルヨードニウムヨージド、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-クロ

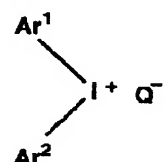
\* テトラフルオロボレート、ジメチルナフチルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、トリフルオルメチルジフェニルスルホニウムテトラフルオロボレート、p-(フェニルチオフェニル)ジフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、10-メチルフェノキシチニウムヘキサフルオロホスフェート、5-メチルチアントレニウムヘキサフルオロホスフェート、10-フェニル-9-9-ジメチルチオキサンテニウムヘキサフルオロホスフェート、ヨードニウム塩としては下記式で表される芳香族ヨードニウム塩が挙げられる。

【0078】

【化16】



又は



【0079】上記式中 $\text{Ar}^1$ 及び $\text{Ar}^2$ は各々炭素原子数4~20の芳香族基であり、好ましくはフェニル基、ナフチル基、チエニル基、フラニル基及びピラゾリル基から選択され、Wは-O-、-S-

【0080】

【化17】

ロフェニルヨードニウムテトラフルオロボレート、ジ(4-クロロフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジフェニルヨードニウムトリフルオロアセテート、4-トリフルオロメチルフェニルヨードニウムテトラフルオロボレート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアルゼネート、ジトリルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジ(4-メトキシフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジ(4-メトキシフェニル)ヨードニウムクロリド、(4-メチルフェニル)フェニルヨードニウムテトラフルオロボレート、ジ(2,4-ジメチルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジ(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、2,2'-ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート。

【0085】光重合開始剤としてオニウム塩を選択すると高反応率のために感材としては高感度化する。また、本発明のビニル系高分子重合体と併用すると、高感度化と耐刷性が両立する。しかし、オニウム塩は経時によりオニウム塩が分解してしまうために、該ラジカルのために重合性モノマー及び本発明のビニル系高分子重合体と

の反応が進行してしまい経時安定性がなくなる。しかし、本発明の重合禁止剤を使用することにより保持時の汚れが低減し、経時安定性が増す。

【0086】請求項1、2、3、4、5又は6に係る発明の感光性組成物に含有させる重合禁止剤はラジカルトラップ可能な結合部を有する重合禁止剤である。ラジカルトラップ可能な結合部とは、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、アリル基等のような原子団を意味する。このような結合部を有する重合禁止剤として、例えば、2-tert-ブチル-6-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、2-[(1-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ペンチルフェニル)エチル]4,6-ジ-tert-ペンチルフェニルアクリレート等を挙げることができる。上記発明において、ラジカルトラップ可能な結合部を有する重合禁止剤以外の重合禁止剤例えば特開平2-273643号公報、特開平1-168643号公報等に記載されている重合禁止剤を使用することができる。

【0087】本発明の重合禁止剤は一般的なモノマーとは違い、ラジカルが来ても重合には関与せず、ラジカルをトラップするのみの機能を有する化合物であり、詳しくは、分子内にフェノール性ヒドロキシル基と前記ラジカルトラップ可能な結合部の2種を含むことにより上記機能が達成される。

【0088】重合禁止剤は、エチレン性不飽和結合を有する重合可能な化合物とバインダーの合計量100重量部に対して、10重量部以下、好ましくは0.01~5重量部程度添加される。

【0089】請求項1~8に係る発明の感光性組成物にはバインダーとして公知のバインダーを併用することができる。併用できる高分子重合体として、例えば、ポリアミド、ポリエステル、ポリエーテル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリウレタン、ポリビニルクロライド及びそのコポリマー、ポリビニルアセタール、ポリビニルブチラール樹脂、ポリビニルホルマール樹脂、シェラック、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、アクリル樹脂、アルキッド樹脂等が挙げられる。

【0090】これらの中で好ましいは高分子重合体は、前記(1)~(17)に記載のモノマーの混合物を共重合して得られた共重合高分子重合体である。

【0091】上記モノマーの混合物には、前記(1)~(17)に記載のモノマーと共重合し得る他のモノマーを混合してもよい。また、上記高分子重合体は、上記モノマーの共重合によって得られる共重合体を、例えば、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート等によって修飾したものであってもよい。

【0092】上記共重合体は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によって測定された重量平均分子量が1万~20万であるものが好ましいが、重量

平均分子量はこの範囲に限定されるものではない。

【0093】上記高分子重合体には、必要に応じて、ポリビニルブチラール樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ノボラック樹脂、天然樹脂等、他の任意の高分子重合体を併用してもよい。

【0094】また、その他、赤松清監修、「新・感光性樹脂の実験技術」、(シーエムシー、1987年)や「10188の化学商品」657~767頁(化学工業日報社、1988年)記載の業界公知の有機高分子重合体が挙げられる。

【0095】感光性組成物中におけるこれら高分子重合体の含有量は、20~80重量%の範囲が好ましく、30~70重量%の範囲がさらに好ましい。

【0096】請求項1~8に係る発明の感光性組成物には色素を含有させることができる。

【0097】該色素は、露光による可視画像(露光可視画像)と現像後の可視画像を得ることを目的として使用される。

【0098】これら色素としては、フリーラジカルまたは酸と反応して色調を変化するものが好ましく使用できる。ここに「色調が変化する」とは、無色から有色への色調の変化、有色から無色あるいは異なる有色への色調の変化のいずれをも包含する。好ましい色素は酸と塩を形成して色調を変化するものである。

【0099】有色から無色へあるいは異なる有色の色調へ変化する色素の例としては、例えば、ビクトリアピュアブルーBOH〔保土ヶ谷化学社製〕、オイルブルー#603〔オリエント化学工業社製〕、パテントピュアブルー〔住友三国化学社製〕、クリスタルバイオレット、ブリリアントグリーン、エチルバイオレット、メチルバイオレット、メチルグリーン、エリスロシンB、ベシックフクシン、マラカイトグリーン、オイルレッド、m-クレゾールパープル、ローダミンB、オーラミン、4-p-ジエチルアミノフェニルイミノナフトキノン、シアノー-p-ジエチルアミノフェニルアセトアニリド等に代表されるトリフェニルメタン系、ジフェニルメタン系、オキサジン系、キサンテン系、イミノナフトキノン系、アゾメチン系またはアントラキノン系の色素が挙げられる。

【0100】一方、無色から有色に変化する色素の例としては、例えば、ロイコ色素及び、例えば、トリフェニルアミン、ジフェニルアミン、o-クロロアニリン、1,2,3-トリフェニルグアニジン、ナフチルアミン、ジアミノジフェニルメタン、p,p'-ビス-ジメチルアミノジフェニルアミン、1,2-ジアニリノエチレン、p,p',p''-トリス-ジメチルアミノトリフェニルメタン、p,p'-ビス-ジメチルアミノジフェニルメチルイミン、p,p',p''-トリアミノ-o-メチルトリフェニルメタン、p,p'-ビス-ジメチル

10

20

30

40

50



アミノジフェニル-4-アニリノナフチルメタン、p, p', p''-トリアミノトリフェニルメタンに代表される第1級または第2級アリールアミン系色素が挙げられる。

【0101】感光性組成物に添加する色素は、感光性組成物を単に着色するだけの色素であってもよい。このような目的で使用する色素としては有機系の顔料、例えば、フタロシアニン顔料、銅フタロシアニンレーキ青色顔料、ジオキサジン顔料、スレン系顔料、塩基性染料レーキ顔料を挙げることができるが、好ましくは、フタロシアニン顔料、ジオキサジン顔料である。これらの顔料を用いる場合、系内に均一に分散させるために、分散剤、例えば、イブシロンカプロラクトン、カチオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、ポリウレタン樹脂、ビニール樹脂、不飽和ポリエステル等（最新、顔料分散技術〔株式会社 技術情報協会 記載〕）と併用することが好ましい。

【0102】これらの色素及び顔料のうち、トリフェニルメタン系、ジフェニルメタン系、フタロシアニン系が好ましい。

【0103】上記色素は、感光性組成物の全固形分中に通常0.5～10重量%含有させ、好ましくは約1～7.5重量%含有させる。

【0104】請求項1～8に係る発明の感光性組成物には下記(1)～(7)の添加剤を含有させることができる。

#### 【0105】(1) カップリング剤

シランカップリング剤、チタンカップリング剤、アルミニウムカップリング剤、特開平2-4258号公報、特開平4-161957号公報記載のカップリング剤。カップリング剤は全固形分に対し感光層中に1～20重量%添加される。該カップリング剤は支持体の表面処理剤としても使用可能である。

#### 【0106】(2) 熱重合禁止剤

熱重合防止剤としては、キノン系、フェノール系等の化合物が好ましく用いられる。例えば、ヒドロキノン、ピロガロール、p-メチキシフェノール、カテコール、β-ナフトール、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール等が挙げられる。エチレン性不飽和結合を有する重合可能な化合物とバインダーの合計量100重量部に対して、10重量部以下、好ましくは0.01～5重量部程度添加される。

#### 【0107】(3) 酸素クエンチャー

酸素クエンチャーとしてはN, N-ジアルキルアニリン誘導体が好ましく、例えば米国特許4,772,541号の第11カラム58行目から第12カラム35行目に記載の化合物が挙げられる。

#### 【0108】(4) 可塑剤

可塑剤としては、フタル酸エステル類、トリメリット酸エステル類、アジピン酸エステル類、その他飽和あるい

は不飽和カルボン酸エステル類、クエン酸エステル類、エポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油、エポキシステアリン酸エポキシ類、正リン酸エステル、亜リン酸エステル類、グリコールエステル類などが挙げられる。

#### 【0109】(5) 酸化防止剤

酸化防止剤としては、クロマン系化合物、クラマン系化合物、フェノール系化合物、ヒドロキノン誘導体、ヒンダードアミン誘導体、スピロインダン系化合物、硫黄系化合物、リン系化合物などが挙げられ、特開昭59-182785号、同60-130735号、同61-159644号、特開平1-127387号、「11290の化学商品」化学工業日報社、p862～868等に記載の化合物、および写真その他の画像記録材料に耐久性を改善するものとして公知の化合物を挙げることができる。

#### 【0110】(6) フィラー

フィラーとしては、無機微粒子や有機樹脂粒子を挙げることができる。この無機微粒子としてはシリカゲル、炭酸カルシウム、酸化チタン、酸化亜鉛、硫酸バリウム、タルク、クレー、カオリン、酸性白土、活性白土、アルミナ等を挙げることができ、有機微粒子としてはフッ素樹脂粒子、グアナミン樹脂粒子、アクリル樹脂粒子、シリコン樹脂粒子等の樹脂粒子が挙げられる。

#### 【0111】(7) 帯電防止剤

帯電防止剤としては、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、非イオン性界面活性剤、高分子帯電防止剤、導電性微粒子などのほか「11290の化学商品」化学工業日報社、p875～876などに記載の化合物などが挙げられる。

【0112】また、本発明の感光性組成物は、種々の増感剤と組み合わせた組成物とすることによって、紫外から近赤外領域にかけての光に対する活性を高め、極めて高感度な重合性組成物とすることが可能である。本発明という増感剤の具体例としては、カルコン誘導体やジベンザルアセトン等に代表される不飽和ケトン類、ベンジルやカンファーキノン等に代表される1,2-ジケトン誘導体、ベンゾイン誘導体、フルオレン誘導体、ナフトキノン誘導体、アントラキノン誘導体、キサンテン誘導体、チオキサンテン誘導体、キサントン誘導体、チオキサントン誘導体、クマリン誘導体、ケトクマリン誘導体、シアニン誘導体、スチリル誘導体、メロシアニン誘導体、オキソノール誘導体等のポリメチン色素、アクリジン誘導体、アジン誘導体、チアジン誘導体、オキサジン誘導体、インドリン誘導体、アズレン誘導体、アズレニウム誘導体、スクアリリウム誘導体、ポルフィリン誘導体、テトラフェニルポルフィリン誘導体、トリアリールメタン誘導体、テトラベンゾポルフィリン誘導体、テトラピラジノポルフィラジン誘導体、フタロシアニン誘導体、テトラアザポルフィラジン誘導体、テトラキノキサリロポルフィラジン誘導体、ナフタロシアニン誘導

体、サブフタロシアニン誘導体、ピリリウム誘導体、チオピリリウム誘導体、テトラフィリン誘導体、アヌレン誘導体、スピロピラン誘導体、スピロオキサジン誘導体、チオスピロピラン誘導体、金属アレーン錯体、有機ルテニウム錯体等が挙げられ、その他さらに具体的には大河原信ら編、「色素ハンドブック」(1986年、講談社)、大河原信ら編、「機能性色素の化学」(1981年、シーエムシー)、池森忠三朗ら編、「特殊機能材料」(1986年、シーエムシー)、特願平7-108045号明細書等に記載の色素および増感剤が挙げられるがこれらに限定されるものではなく、その他、紫外が近赤外域にかけての光に対して吸収を示す色素や増感剤が挙げられ、これらは必要に応じて任意の比率で二種以上用いてもかまわない。

【0113】本発明の感光性組成物には重合促進剤や連鎖移動触媒を添加できる。その具体例としては、例えば、N-フェニルグリシン、トリエタノールアミン、N,N-ジエチルアニリン等のアミン類、米国特許第4,414,312号や特開昭64-13144号記載のチオール類、特開平2-291561号記載のジスルフィド類、米国特許第3,558,322号や特開昭64-17048号記載のチオン類、特開平2-291560号記載の $\alpha$ -アシルチオヒドロキサメートやN-アルコキシピリジンチオン類が挙げられる。本発明の感光性組成物はさらに目的に応じて、染料、有機および無機顔料、ホスフィン、ホスホネート、ホスファイト等の酸素除去剤や還元剤、カブリ防止剤、退色防止剤、ハレーション防止剤、蛍光増白剤、界面活性剤、着色剤、増量剤、可塑剤、難燃剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、発砲剤、防カビ剤、帯電防止剤、磁性体やその他種々の特性を付与する添加剤、希釈溶剤等と混合して使用しても良い。

【0114】感光性組成物には、上記の他に、更に種々の添加剤を添加することができる。

【0115】例えば、塗布性を改良するためのアルキルエーテル類(例えば、エチルセルロース、メチルセルロース)、フッ素系界面活性剤類やノニオン系界面活性剤[例えば、ブルニックL-64(旭電化(株)製)]、塗膜の柔軟性、耐摩耗性を付与するための可塑剤(例えば、ポリエチレングリコール、クエン酸トリブチル、オレイン酸テトラヒドロフルフリル、アクリル酸又はメタクリル酸のオリゴマーおよびポリマー)、画像部の感脂性を向上させるための感脂化剤(例えば、特開昭55-527号公報記載のスチレン-無水マレイン酸共重合体のアルコールによるハーフエステル化物、特開昭50-125806号公報記載の長鎖アルキル基含有ノボラック樹脂)、安定剤(例えば、リン酸、亜リン酸、有機酸(クエン酸、シュウ酸、ベンゼンスルホン酸、ナフタリンスルホン酸、4-メトキシ-2-ヒドロキシベンゾフェノン-5-スルホン酸、酒石酸等)]、

現像促進剤(例えば、高級アルコール、酸無水化物等)等が挙げられる。これらの添加剤の添加量はその使用対象目的によって異なるが、一般に感光性組成物の全固形分に対して、0.01~30重量%である。

【0116】本発明の感光性平版印刷版は、適当な溶媒、例えば、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、ジブチルケトン等のケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル、プロピオン酸エチル、乳酸メチル、フタル酸ジメチル、安息香酸エチル等のエステル類；トルエン、キシレン、モノクロベンゼン等の芳香族炭化水素類；四塩化炭素、トリクロロエチレン、トリクロロエタン、パークロロエチレンなどのハロゲン化炭化水素類；メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、プロピレングリコールモノエチルエーテル等のエーテル類；エタノール、プロパノール、プロピレングリコール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール等のアルコール類；ジメチルスルホキシド；ジメチルホルムアミド；テトロヒドロフラン；N-メチルピロリドン；ジメチルイミダゾリジノン、または、これらの混合溶媒を用い、上記の感光性組成物の塗布液を調製し、これを支持体上に塗布、乾燥し、感光層を形成することにより得ることができる。

【0117】塗布液における感光性組成物の濃度は1~50重量%の範囲とすることが望ましい。

【0118】感光性組成物は、ガラス板やアルミニウム板、その他の金属板、ポリエチレンテレフタレート等のポリマーフィルムに塗布して使用することが可能である。

【0119】塗布には、従来公知の方法、例えば、回転塗布、ワイヤーバー塗布、ディップ塗布、エアナイフ塗布、ロール塗布、ブレード塗布及びカーテン塗布等を用いることができる。

【0120】この場合、感光性組成物の塗布量は、乾燥重量で、おおむね、 $0.2 \sim 10 \text{ g/m}^2$ 程度とすればよい。

【0121】本発明の感光性組成物は重合反応に際して、これら重合開始剤およびラジカル重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物に対して不活性な溶媒中で紫外線や可視光、近赤外線などの光エネルギーおよび/または加熱やサーマルヘッド等による熱エネルギーの付与により重合し、目的とする重合物を得ることが可能である。

【0122】本発明の感光性組成物は、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、キセノンランプ、カーボンアーク灯、メタルハライドランプ、蛍光灯、タングステンランプ、アルゴンイオンレーザ、ヘリウムカドミウムレーザ、ヘリウムネオンレーザ、クリプトンイオンレーザ、各種半導体レーザ、YAGレーザ、発行ダイオード、CRT光源、プラズマ光源等の各種光

源や光エネルギーおよび／または加熱やサーマルヘッド等による熱エネルギーの付与により目的とする重合物や硬化物を得ることができる。

【0123】従って、バインダーその他とともに基板上に塗布して各種インキ、各種刷版材料、フォトレジスト、電子写真、ダイレクト刷版材料、ホログラム材料等の感光材料やマイクロカプセル等の各種記録媒体、さらには接着剤、粘着剤、粘接着剤、封止剤および各種塗料に応用することが可能である。

【0124】本発明の感光性平版印刷版の感光層は、

(a) 本発明のビニル系高分子重合体即ち前記一般式

(1) で示される単位を有しかつカルボキシル基を有するビニル系高分子重合体、(b) 重合性二重結合を1分子中に少なくとも1個有するモノマー又はオリゴマー及び(c) 光重合開始剤を少なくとも含有する感光性組成物からなる層である。該感光性平版印刷版において、感光層が含有する本発明のビニル系高分子重合体における一般式(1)で示される単位の含有量は0.001～5重量%の範囲が好ましい。また、該感光層は、請求項1～8に係る発明の感光性組成物が含有する光重合開始剤及び／又は重合禁止剤を含有することができる。

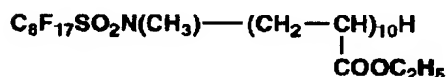
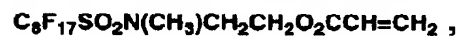
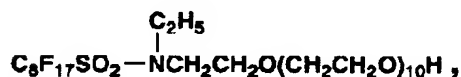
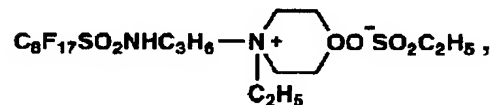
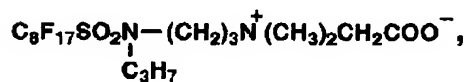
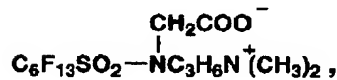
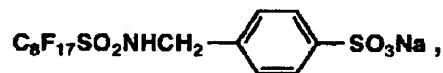
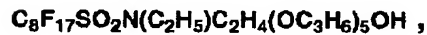
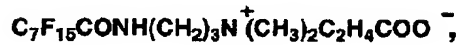
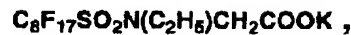
【0125】本発明の感光性平版印刷版の感光層にはフッ素系界面活性剤を0.001～5重量%含有させることが経時による非画像部の汚れ発生防止の点から好ましい。

【0126】フッ素系界面活性剤としては例えば次のような化合物が挙げられる。

【0127】

【化19】

30



【0128】フッ素系界面活性剤としては市販品を用いることもでき、例えばサーフロン「S-38」、「S-382」、「SC-101」、「SC-102」、「SC-103」、「SC-104」（いずれも旭硝子(株)製）、フロラド「FC-430」、「FC-431」、「FC-173」（いずれもフロロケミカル住友スリーエム製）、エフトップ「EF352」、「EF301」、「EF303」（いずれも新秋田化成(株)製）、シュベゴフルア「8035」、「8036」（いずれもシュベグマン社製）、「BM1000」、「BM1100」（いずれもビーエム・ヒミー社製）、メガファック「F-171」、「F-177」

(いずれも大日本インキ化学(株)製)、などを挙げることができる。本発明におけるフッ素系界面活性剤のフッ素含有割合は、0.05~2%、好ましくは0.1~1%である。また、保護層への添加量は0.001~10%が好ましい。上記のフッ素系界面活性剤は、1種又は2種以上を併用することができ、またその他の界面活性剤と併用することができる。請求項1又は2に係る発明の保護層にはその他の添加剤(例えば酸化防止剤等)を含有させることができる。本発明の感光性平版印刷版の感光層の上に保護層を設ける手段としては、塗布による方法、貼り合わせによる方法等が挙げられる。

【0129】本発明の感光性平版印刷版は、まず活性光線により画像露光される。ここで活性光線としては、上記光重合性感光性組成物に含まれる光重合開始剤が感光するものであればどのようなものでも用いることができ、例えば水銀灯、キセノン灯、レーザー等が挙げられる。

【0130】本発明の感光性組成物を感光性平版印刷版の感性層として適用する場合、支持体として該感性層側の表面粗さがRaで0.4~0.8の範囲及び/又はRzで3.0~6.0の範囲であるアルミニウム支持体を用いることが好ましい。表面粗さがRaで0.4より低いと保存後の汚れは減少するが、感度及び耐刷性が低下し、逆に0.8を越えると感度及び耐刷性は向上するが、保存後の汚れが低下する。また、Rzで3.0より低いと保存後の汚れが減少するが、感度及び耐刷性が低下し、逆に、6.0を越えると感度及び耐刷性は向上するが、保存後の汚れが低下する。

【0131】本発明の感光性平版印刷版の支持体に使用されるアルミニウム板には、純アルミニウム板及びアルミニウム合金板が含まれる。アルミニウム合金として種々のものが使用でき、例えば、珪素、銅、マンガン、マグネシウム、クロム、亜鉛、鉛、ビスマス、ニッケル、チタン、ナトリウム、鉄等の金属とアルミニウムの合金が用いられる。

【0132】本発明において、アルミニウム板は、粗面化するに先立って表面の圧延油を除去するために脱脂処理を施すことが好ましい。脱脂処理としては、トリクレン、シンナー等の溶剤を用いる脱脂処理、ケシロン、トリエタノール等のエマルジョンを用いたエマルジョン脱脂処理等が用いられる。また、脱脂処理には、苛性ソーダ等のアルカリの水溶液を用いることもできる。脱脂処理に苛性ソーダ等のアルカリ水溶液を用いた場合、上記脱脂処理のみでは除去できない汚れや酸化皮膜も除去することができる。

【0133】脱脂処理に苛性ソーダ等のアルカリ水溶液を用いた場合、支持体の表面にはスマットが生成するので、この場合には、磷酸、硝酸、硫酸、クロム酸等の酸、あるいはそれらの混酸に浸漬しデスマット処理を施すことが好ましい。

【0134】用いられる機械的粗面化法は特に限定されるものではないが、ブラシ研磨法、ホーニング研磨法が好ましい。ブラシ研磨法による粗面化は、例えば、直径0.2~0.8mmのブラシ毛を使用した回転ブラシを回転し、支持体表面に、例えば、粒径10~100 $\mu$ mの火山灰の粒子を水に均一に分散させたスラリーを供給しながら、ブラシを押し付けて行うことができる。ホーニング研磨による粗面化は、例えば、粒径10~100 $\mu$ mの火山灰の粒子を水に均一に分散させ、ノズルより圧力をかけ射出し、支持体表面に斜めから衝突させて粗面化を行うことができる。また、例えば、支持体表面に、粒径10~100 $\mu$ mの研磨剤粒子を、100~200 $\mu$ mの間隔で、 $2.5 \times 10^3 \sim 1.0 \times 10^5$ 個/ $\text{cm}^2$ の密度で存在するように塗布したシートを張り合わせ、圧力をかけてシートの粗面パターンを転写することにより粗面化を行うこともできる。

【0135】上記の機械的粗面化法で粗面化した後、機械的粗面化法で用いられ、支持体の表面に食い込んだ研磨剤、形成されたアルミニウム屑等を取り除くため、酸またはアルカリの水溶液に浸漬することが好ましい。酸としては、例えば、硫酸、過硫酸、弗酸、磷酸、硝酸、塩酸等が用いられ、塩基としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が用いられる。これらの中でもアルカリの水溶液を用いるのが好ましい。表面のアルミニウムの溶解量としては、0.5~5 $\text{g}/\text{m}^2$ が好ましい。

【0136】アルカリの水溶液で浸漬処理を行った後、磷酸、硝酸、硫酸、クロム酸等の酸あるいはそれらの混酸に浸漬し中和処理を施すことが好ましい。

【0137】用いられる電気化学的粗面化法も特に限定されるものではないが、酸性電解液中で電気化学的に粗面化を行う方法が好ましい。酸性電解液は、電気化学的粗面化法に通常用いられる酸性電解液を使用することができるが、硝酸系電解液を用いるのが好ましい。電気化学的粗面化方法については、例えば、特公昭48-28123号公報、英国特許第896,563号明細書、特開昭53-67507号公報に記載されている方法を用いることができる。

【0138】電気化学粗面化法は、一般には、1~50ボルトの範囲の電圧を印加することによって行うことができるが、アルミニウム板表面の形態を本発明の形態とするためには、印加する電圧を10~30ボルトの範囲から選ぶのが好ましい。電流密度は、10~200 $\text{A}/\text{dm}^2$ の範囲を用いることが出来るが、アルミニウム板表面の形態を本発明の形態とするためには、50~150 $\text{A}/\text{dm}^2$ の範囲から選ぶのが好ましい。電気量は、100~5000 $\text{C}/\text{dm}^2$ の範囲を用いることができるが、アルミニウム板表面の形態を本発明の形態とするためには、100~2000 $\text{C}/\text{dm}^2$ 、更には200~1000 $\text{C}/\text{dm}^2$ の範囲から選ぶのが好ましい。電

電気化学的粗面化法を行う温度は、 $10\sim 50^{\circ}\text{C}$ の範囲を用いることができるが、アルミニウム板表面の形態を本発明の形態とするためには、 $15\sim 45^{\circ}\text{C}$ の範囲から選ぶのが好ましい。

【0139】電解液として硝酸系電解液を用いて電気化学的粗面化を行う場合、一般には、 $1\sim 50$ ボルトの範囲の電圧を印加することによって行うことができるが、アルミニウム板表面の形態を本発明の形態とするためには、印加する電圧を $10\sim 30$ ボルトの範囲から選ぶのが好ましい。電流密度は、 $10\sim 200\text{A}/\text{dm}^2$ の範囲を用いることができるが、アルミニウム板表面の形態を本発明の形態とするためには、 $20\sim 100\text{A}/\text{dm}^2$ の範囲から選ぶのが好ましい。電気量は、 $100\sim 5000\text{C}/\text{dm}^2$ の範囲を用いることができるが、アルミニウム板表面の形態を本発明の形態とするためには、 $100\sim 2000\text{C}/\text{dm}^2$ の範囲から選ぶのが好ましい。電気化学的粗面化法を行う温度は、 $10\sim 50^{\circ}\text{C}$ の範囲を用いることができるが、アルミニウム板表面の形態を本発明の形態とするためには、 $15\sim 45^{\circ}\text{C}$ の範囲から選ぶのが好ましい。

【0140】電解液における硝酸濃度は $0.1\sim 5$ 重量%が好ましい。電解液には、必要に応じて、硝酸塩、塩化物、アミン類、アルデヒド類、リン酸、クロム酸、ホウ酸、酢酸、しゅう酸等を加えることができる。

【0141】電解液として塩酸系電解液を用いて電気化学的粗面化を行う場合、一般には、 $1\sim 50$ ボルトの範囲の電圧を印加することによって行うことができるが、アルミニウム板表面の形態を本発明の形態とするためには、印加する電圧を $2\sim 30$ ボルトの範囲から選ぶのが好ましい。電流密度は、 $10\sim 200\text{A}/\text{dm}^2$ の範囲を用いることができるが、アルミニウム板表面の形態を本発明の形態とするためには、 $50\sim 150\text{A}/\text{dm}^2$ の範囲から選ぶのが好ましい。電気量は、 $100\sim 5000\text{C}/\text{dm}^2$ の範囲を用いることができるが、アルミニウム板表面の形態を本発明の形態とするためには、 $100\sim 2000\text{C}/\text{dm}^2$ 、更には $200\sim 1000\text{C}/\text{dm}^2$ の範囲から選ぶのが好ましい。電気化学的粗面化法を行う温度は、 $10\sim 50^{\circ}\text{C}$ の範囲を用いることができるが、アルミニウム板表面の形態を本発明の形態とするためには、 $15\sim 45^{\circ}\text{C}$ の範囲から選ぶのが好ましい。

【0142】電解液における塩酸濃度は $0.1\sim 5$ 重量%が好ましい。電解液には、必要に応じて、硝酸塩、塩化物、アミン類、アルデヒド類、リン酸、クロム酸、ホウ酸、酢酸、しゅう酸等を加えることができる。

【0143】上記の電気化学的粗面化法で粗面化した後、表面のアルミニウム屑等を取り除くため、酸またはアルカリの水溶液に浸漬することが好ましい。酸としては、例えば、硫酸、過硫酸、弗酸、リン酸、硝酸、塩酸等が用いられ、塩基としては、例えば、水酸化ナトリウ

ム、水酸化カリウム等が用いられる。これらの中でもアルカリの水溶液を用いるのが好ましい。表面のアルミニウムの溶解量としては、 $0.5\sim 5\text{g}/\text{m}^2$ が好ましい。

【0144】アルカリの水溶液で浸漬処理を行った後、リン酸、硝酸、硫酸、クロム酸等の酸あるいはそれらの混酸に浸漬し中和処理を施すことが好ましい。

【0145】機械的粗面化処理法、電気化学的粗面化法はそれぞれ単独で用いて粗面化してもよいし、また、機械的粗面化処理法に次いで電気化学的粗面化法を行って粗面化してもよい。機械的粗面化処理法または電気化学的粗面化法における処理条件は、アルミニウム板表面の形態を本発明の形態とるように選択される。該選択は、簡単な実験によって行うことができる。

【0146】粗面化処理の次には、陽極酸化処理が行われる。

【0147】本発明において用いることができる陽極酸化処理の方法には特に制限はなく、公知の方法を用いることができる。陽極酸化処理を行うことにより、支持体上には酸化皮膜が形成される。

【0148】本発明において、陽極酸化処理には、硫酸及び/またはリン酸等を $10\sim 50\%$ の濃度で含む水溶液を電解液として、電流密度 $1\sim 10\text{A}/\text{dm}^2$ で電解する方法が好ましく用いられるが、他に、米国特許第1,412,768号明細書に記載されている硫酸中で高電流密度で電解する方法や、米国特許第3,511,661号明細書に記載されているリン酸を用いて電解する方法等を用いることができる。

【0149】陽極酸化処理された支持体は、必要に応じて封孔処理を施してもよい。これら封孔処理は、熱水処理、沸騰水処理、水蒸気処理、珪酸ソーダ処理、重クロム酸塩水溶液処理、亜硝酸塩処理、酢酸アンモニウム処理等公知の方法を用いて行うことができる。

【0150】支持体はさらに、親水性層を設けることが好ましい。親水性層の形成には、米国特許第3,181,461号明細書に記載のアルカリ金属珪酸塩、米国特許第1,860,426号明細書に記載の親水性セルロース、特開昭60-149491号公報、特開昭63-165183号公報に記載のアミノ酸及びその塩、特開昭60-232998号公報に記載の水酸基を有するアミン類及びその塩、特開昭62-19494号公報に記載のリン酸塩、特開昭59-101651号公報に記載のスルホ基を有するモノマー単位を含む高分子化合物等を用いることができ、また、特開昭59-192250号公報、特開平6-3810号公報、特開平7-15993号公報等に記載のシラン系化合物での下引き又は後処理等で親水性層を形成してもよい。

【0151】更に、感光性平版印刷版を重ねたときの感光層への擦れ傷を防ぐために、また、現像時、現像液中へのアルミニウム成分の溶出を防ぐために、特開昭50

ー151136号公報、特開昭57-63293号公報、特開昭60-73538号公報、特開昭61-67863号公報、特開平6-35174号公報等に記載されている、支持体裏面に保護層を設ける処理を行うことができる。

【0152】本発明の感光性平版印刷版には、25℃で水に1%以上溶解する水溶性樹脂を含有する保護層を設けてもよい。該水溶性樹脂としては、例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタール、マルトトリオース、酸性セルロース類などのような酸素遮断性に優れたポリマーを用いることができる。また、保護層には、フッ素を含む化合物、例えば、フッ素系界面活性剤類；ノニオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤を添加することが好ましい。

【0153】本発明の感光性平版印刷版は、アルミニウム板に粗面化処理及び陽極酸化処理を施し、アルミニウム板表面の形態を前記特定のものとした上に、上記の感光性組成物を溶媒に溶解した塗布液を塗設し、感光性組成物の層を設けることにより得ることができる。

【0154】感光性組成物を溶解する際に使用し得る溶媒として、例えば、メチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブ、エチルセロソルブアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノイソプロピルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールメチルエチルエーテル、ギ酸エチル、ギ酸プロピル、ギ酸ブチル、ギ酸アミル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、酪酸エチル、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジオキサン、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、メチルシクロヘキサノン、ジアセトンアルコール、アセチルアセトン、 $\gamma$ -ブチロラクトン等が挙げられる。これらの溶媒は、単独であるいは2種以上を混合して使用することができる。

【0155】感光性組成物を支持体表面に塗布する際に用いる塗布方法としては、従来公知の方法、例えば、回転塗布、ワイヤーバー塗布、ディップ塗布、エアナイフ塗布、スプレー塗布、エアースプレー塗布、静電エアースプレー塗布、ロール塗布、ブレード塗布及びカーテン塗布等の方法が用いられる。この際塗布量は用途により異なるが、例えば、固形分として0.05~5.0g/m<sup>2</sup>の塗布量が好ましい。

【0156】本発明の感光性平版印刷版の処理には、従

来の常法が適用される。すなわち、線画像、網点画像等を有する透明原面を通して露光し、次いで、水性現像液で現像処理することにより、原面に対してネガのレリーフ像を得ることができる。露光に好適な活性光の光源としては、カーボンアーク灯、水銀灯、キセノンランプ、メタルハライドランプ、ストロボ、レーザー光等が挙げられるが、本発明の感光性組成物は、アルゴンイオンレーザー等の可視光レーザーに対して十分な感度を有しており、アルゴンイオンレーザー等の可視光レーザーを用い、デジタル化された情報に基づいて走査露光するのに好ましく用いられる。

【0157】発光ダイオードアレイ等のアレイ型光源を使用する場合や、ハロゲンランプ、メタルハライドランプ、タングステンランプ等の光源を、液晶、PLZT等の光学的シャッター材料で露光制御する場合には、画像信号に応じたデジタル露光をすることが可能である。この場合はマスク材料を使用せず、直接書き込みを行うことができる。

【0158】レーザーの場合には、光をビーム状に絞り、画像データに応じた走査露光が可能であるため、マスク材料を使用せず、直接書き込みを行うのに適している。またレーザーを光源として用いる場合には、露光面積を微小サイズに絞ることが容易であり、高解像度の画像形成が可能となる。

【0159】本発明で用いられるレーザー光源は、可視光領域に発振波長を有するものであれば一般によく知られている、YAGレーザー及びYAGレーザーの第2次高調波、ガラスレーザー等の固体レーザー、He-Neレーザー、CO<sub>2</sub>レーザー、Arイオンレーザー、Krイオンレーザー、He-Cdレーザー等の気体レーザー、その他の放電励起分子レーザー、エキシマーレーザー、化学レーザー、色素レーザー、半導体レーザー、等を使用することができる。その中でも、YAGレーザーの第2次高調波、He-Neレーザー、半導体レーザー、Arイオンレーザーが好ましい。

【0160】半導体レーザーの中では、光学効率を大幅に低下させることなく焦点において $1/e^2$ 直径数 $\mu\text{m}$ ~数十 $\mu\text{m}$ に絞り込み易いものとして、いわゆるシングルモードレーザーダイオードを用いることが好ましい。

【0161】レーザー以外の光源としては発光ダイオード(LED)が挙げられる。複数の発光素子を集積したアレイとして使用しやすいものは、LEDおよび半導体レーザーである。

【0162】光源の波長として400~550nm前後のものが求められるときは、半導体レーザーまたはYAGレーザーと非線形光学効果を有する素子を組み合わせ、半波長に変換することも可能である。

【0163】レーザーの走査方法としては、円筒外面走査、円筒内面走査、平面走査などがある。円筒外面走査では、記録材料を外面に巻き付けたドラムを回転させ



がらレーザー露光を行い、ドラムの回転を主走査としレーザー光の移動を副走査とする。円筒内面走査では、ドラム内面に記録材料を固定し、レーザービームを内側から照射し、光学系の一部又は全部を回転させることにより、円周方向に主走査を行い、光学系の一部又は全部をドラムの軸に平行に直線移動させることにより軸方向に副走査を行う。平面走査では、ポリゴンミラーやガルバノミラーとF $\theta$ レンズ等を組み合わせてレーザー光の主走査を行い、記録媒体の移動により副走査を行う。円筒外面走査および円筒内面走査の方が光学系の精度を高め易く、高密度記録には適している。円筒外面走査の場合、ドラムの回転速度を上げることにより走査速度を上げことは容易であるが、回転速度の上昇は記録材料に帯電を生じ易く、これによって埃が吸い寄せられ画像欠陥が発生する。

【0164】複数の発行素子を同時に使用する、いわゆるマルチチャンネル露光の場合、円筒外面走査が最も適している。

【0165】本発明の感光性組成物を用いた平版印刷版材料の現像処理に用いられる現像液は公知のいずれのものであっても良いが、特定の有機溶媒と、アルカリ剤と、水とを必須成分として含有した液を用いることが好ましい。ここに特定の有機溶媒とは、現像液中に含有させたとき上述の感光性組成物層の非露光部（非画線部）を溶解または膨潤することができ、しかも通常（20℃）において水に対する溶解度が10重量%以下の有機溶媒をいう。このような有機溶媒としては上記のような特性を有するものでありさえすればよく、以下のものだけに限定されるものではないが、これらを例示するならば、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸アミル、酢酸ベンジル、エチレングリコールモノブチルアセテート、乳酸ブチル、レプリン酸ブチル等のカルボン酸エステル、エチルブチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールベンジルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、ベンジルアルコール、メチルフェニルカルピノール、n-アミルアルコール、メチルアミルアルコール等のアルコール類、キシレン等のアルキル置換芳香族炭化水素、メチレンジクロライド、エチレンジクロライド、モノクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素などがある。これらの有機溶媒は一種以上用いてもよい。これらの有機溶媒の中では、エチレングリコールモノフェニルエーテルとベンジルアルコールが特に有効である。またこれら有機溶媒の現像液中における含有量は、おおむね0.001～20重量%であり、特に0.01～10重量%のとき好ましい結果を得る。

【0166】他方、現像液中に含有されるアルカリ剤としては、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、第二また

は第三リン酸のナトリウムまたはアンモニウム塩、メタケイ酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム、アンモニア、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、n-ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリエタノールアミン、エチレンジアミン等が挙げられる。

【0167】好ましいのはケイ酸カリウム、ケイ酸ナトリウム、第二リン酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンである。アルカリ剤は単独で用いてもよいし、2種以上混合してもよい。

【0168】これらアルカリ剤の現像液中における含有量は通常0.05～8重量%で、好ましくは0.5～6重量%である。

【0169】また、保存安定性、耐刷性等をより以上に高めるためには、必要に応じて水溶性亜硫酸塩を現像液中に含有させることが好ましい。このような水溶性亜硫酸塩としては、亜硫酸のアルカリまたはアルカリ土類金属塩が好ましく、例えば亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸リチウム、亜硫酸マグネシウム等がある。これらの亜硫酸塩の現像液組成における含有量は通常0.05～4重量%で、好ましくは0.1～1重量%である。

【0170】また、上述の特定の有機溶媒の水への溶解を助けるために一定の可溶化剤を含有させることもできる。このような可溶化剤としては、用いる特定の有機溶媒より水易溶性、低分子アルコール、ケトン類を用いるのがよい。また、アニオン系界面活性剤、両性界面活性剤等も用いることができる。このようなアルコール、ケトン類としては例えばメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、アセトン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、メトキシブタノール、エトキシブタノール、4-メトキシメチルブタノール、N-メチルピロリドン等を用いることが好ましい。また、界面活性剤としては例えばイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウム、n-ブチルナフタレンスルホン酸ナトリウム、N-メチル-N-ペンタデシルアミノ酢酸ナトリウム、ラウリルサルフェートナトリウム塩等が好ましい。これらアルコール、ケトン類等の可溶化剤の使用量について特に制限はないが、一般に現像液全体に対し約30重量%以下とすることが好ましい。

【0171】感光性平版印刷版材料は、画像露光した後、上述の現像液に接触させたり、あるいは更にこすりすりすれば、約10～40℃にて10～60秒後には、

感光層の露光部に悪影響を及ぼすことなく、非画線部の感光性組成物が完全に除去されることになる。

#### 【0172】

【実施例】次に、本発明を実施例で具体的に説明する。

#### 【0173】合成例1

窒素気流下の三つ口フラスコにメタクリル酸(MAA) 10部、メタクリル酸メチル(MMA) 70部、アクリル酸エチル(EA) 20部、エタノール500部、a, a'-アゾビスイソブチロニトリル3部を入れ窒素気流中80℃のオイルバスで6時間反応させた。その後、トリエチルアンモニウムクロライド3部、グリシジルメタクリレート1部を加え、3時間反応させて本発明のビニル系高分子重合体1を得た。

#### 【0174】合成例2

窒素気流下の三つ口フラスコにメタクリル酸(MAA) 10部、メタクリル酸メチル(MMA) 85部、アクリルニトリル(AN) 5部、エタノール500部、a, a'-アゾビスイソブチロニトリル3部を入れ窒素気流中80℃のオイルバスで6時間反応させた。その後、トリエチルアンモニウムクロライド3部、グリシジルメタクリレート1部を加え、3時間反応させて本発明のビニル系高分子重合体2を得た。

#### 【0175】合成例3

窒素気流下の三つ口フラスコにメタクリル酸(MAA) \*

#### 感光液1

合成例1で合成したビニル系高分子重合体1	35.0重量部
3, 3'-カルボニルビス(ジエチルアミノクマリン)	5.0重量部
3, 3', 4, 4'-テトラキス (t-ブチルジオキシカルボニル)ベンゾフェノン	3.0重量部
M325(東亜合成(株)製、ε-カプロラクトン変性トリス (アクリロキシエチル)イソシアヌレート)	50.0重量部
フタロシアニン顔料(MHI454:御国色素製)	1.0重量部
2-tert-ブチル-6-(3-tert-ブチル-2- ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4- メチルフェニルアクリレート	0.5重量部
フッ素系界面活性剤(FC-431:住友スリーエム(株)製)	1.0重量部

シクロペンタノン/MEK=2/8で固形8%になるように調液

更に、以下の組成のオーバーコート層用塗布液を、上記 ※で感光性平版印刷版1とした。

感光性層上に乾燥膜厚2.0μmとなるようにアプリーク 40 【0179】

ターで添付し、遮光下で80℃/3分乾燥後、処理し※

#### オーバーコート層用塗布液

ポリビニルアルコール	99重量部
(日本合成化学(株)製GL-05)	
界面活性剤(F-120:大日本インキ(株)製)	1重量部
水	900重量部

このようにして作成した感光性平版印刷版1について、明室プリンター(大日本スクリーン(株)社製P-627-HA)を用いて露光後、SDN-21(コニカ(株)製、pH10.6の水系アルカリ水溶液)を用い

\* 10部、メタクリル酸メチル(MMA) 70部、アクリル酸エチル(EA) 20部、エタノール500部、a, a'-アゾビスイソブチロニトリル3部を入れ窒素気流中80℃のオイルバスで6時間反応させた。その後、トリエチルアンモニウムクロライド3部、グリシジルメタクリレート1部を加え、3時間反応させて本発明のビニル系高分子重合体3を得た。

#### 【0176】合成例4

窒素気流下の三つ口フラスコにメタクリル酸(MAA) 10部、メタクリル酸メチル(MMA) 85部、アクリルニトリル(AN) 5部、エタノール500部、a, a'-アゾビスイソブチロニトリル3部を入れ窒素気流中80℃のオイルバスで6時間反応させた。その後、トリエチルアンモニウムクロライド3部、グリシジルメタクリレート(GMA) 6部を加え、3時間反応させて本発明のビニル系高分子重合体4を得た。

#### 【0177】実施例1

塩酸を用いて、電解粗面化し次いで、ケイ酸ソーダで親水化処理した。厚さ0.24mmのアルミニウム支持体1上に、以下に示す感光液1をワイヤーバーを用いて、乾燥膜厚2.0μmとなるように塗布し、遮光下で80℃/2分熱乾燥処理して感光層を形成した。

#### 【0178】

て30℃、30秒浸漬して未露光部の感光層を溶出したものを水洗後乾燥して画像を形成し確認した。耐刷性の評価においては、UgraプレートコントロールウェッジPCW82(ミカ電子(株)社製)による画像を、連



統諧調ウェッジが3段となるような露光量で作成し、印刷機（ハイデルGTO）で、コート紙、印刷インキ（東洋インキ製造（株）社製：ハイプラスM紅）及び湿し水（コニカ（株）社製、SEU-3 2.5%水溶液）を用いて印刷を行い、印刷初期段階（3000枚程の時点）での印刷物の非画像部の汚れ（現像性）を評価した。また、印刷物のベタ部にインキ着肉不良が発生するまで印刷を続け印刷枚数を数えて耐刷性を評価した。保存性については露光及び現像処理する前の感光性平版印刷版を55℃/20%RHで3日間（DT-3）及び5日間（DT-5）保存後、並びに高湿下条件で強制劣化40℃・80%RHの条件下で恒温槽（TABIESPEC CORP社製）に3日間（HT-3）及び5日間（HT-5）投入した後上記と同じように露光、現像を行いそのときの非画像部の抜け性により保存後の現像性の評価とした。また、感度の評価は、感光性平版印刷版を保護層が光源側になるように、ドラムに巻き付け、ドラムを回転しながら、30mWアルゴンイオンレーザーで露光し、レーザー光強度はガウス分布していると考えて、ドラムの回転数を一定にして、レーザー光強度の $1/e^2$ に相当するところの線幅と形成された画像の線幅が等しいところの光強度（ $\mu W/cm^2$ ）を求め、照射時間との積からエネルギー値を求めた。

#### 【0180】実施例2

感光液1の代わりに感光液1中のビニル系高分子重合体1を合成例2で合成したビニル系高分子重合体2に変えた感光液2を用いた以外は実施例1と同様の実験を行った。

#### 【0181】実施例3

感光液1の代わりに感光液1中の2-tert-ブチル-6-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート\* 30

#### 感光液9

合成例1で合成したビニル系高分子重合体1	35.0重量部
3, 3'-カルボニルビス（ジエチルアミノクマリン）	5.0重量部
ジフェニルヨードニウム塩・PF <sub>6</sub>	3.0重量部
ペンタエリスリトールテトラアクリレート	50.0重量部
フタロシアニン顔料（MHI454：御国色素製）	1.0重量部
2-tert-ブチル-6-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート	0.5重量部
フッ素系界面活性剤（メガファックF-179：大日本インキ（株）製）	1.0重量部

PGM/MEK=1/1で固形分8%になるように調液した。

【0188】更に、オーバーコート層を実施例1と同様に塗布し、遮光下で80℃/3分乾燥、処理して感光性平版印刷版とした。

【0189】このようにして作成した感光性平版印刷版について、実施例1と同様に評価した。

#### 【0190】実施例9

\* 4-アリル-2, 6-ジ-tert-ブチルフェノールに変えた感光液3を用いた以外は実施例1と同様の実験を行った。

#### 【0182】比較例1

感光液1の代わりに感光液1中のビニル系高分子重合体1をアクリル系共重合体（バインダー1）（MMA/MAA/EA=70/10/20 Mw:50000）に変えた感光液4を用いた以外は実施例1と同様の実験を行った。

#### 【0183】実施例4

感光液1の代わりに感光液1中のビニル系高分子重合体1を合成例4で合成したビニル系高分子重合体4に変えた感光液5を用いた以外は実施例1と同様の実験を行った。

#### 【0184】実施例5

感光液1の代わりに感光液1中の2-tert-ブチル-6-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレートの添加量を6重量%にした感光液6を用いた以外は実施例1と同様の実験を行った。

#### 【0185】実施例6

感光液1の代わりに感光液1中のフッ素系界面活性剤（F-431；住友スリーエム（株）製）をポリエチレングリコール1000（和光純薬工業（株）製）に変えた感光液7を用いた以外は実施例1と同様の実験を行った。

#### 【0186】実施例7

感光液1の代わりに感光液1中のフッ素系界面活性剤（F-431；住友スリーエム（株）製）を添加しない感光液8を用いた以外は実施例1と同様の実験を行った。

#### 【0187】実施例8

#### 【0187】実施例8

合成例1で合成したビニル系高分子重合体1	35.0重量部
3, 3'-カルボニルビス（ジエチルアミノクマリン）	5.0重量部
ジフェニルヨードニウム塩・PF <sub>6</sub>	3.0重量部
ペンタエリスリトールテトラアクリレート	50.0重量部
フタロシアニン顔料（MHI454：御国色素製）	1.0重量部
2-tert-ブチル-6-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート	0.5重量部
フッ素系界面活性剤（メガファックF-179：大日本インキ（株）製）	1.0重量部

感光液9の代わりに感光液9中のビニル系高分子重合体1を合成例2で合成したビニル系高分子重合体2に変えた感光液10を用いた以外は実施例8と同様の実験を行った。

#### 【0191】実施例10

50 感光液9の代わりに感光液9中の2-tert-ブチル-

6-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレートと4-アリル-2,6-ジ-tert-ブチルフェノールに変えた感光液11を用いた以外は実施例8と同様の実験を行った。

#### 【0192】実施例11

感光液9の代わりに感光液9中のジフェニルヨードニウム塩・PF<sub>6</sub>をトリフェニルスホニウム塩・SbF<sub>6</sub>に変えた感光液12を用いた以外は実施例8と同様の実験を行った。

#### 【0193】比較例2

感光液9の代わりに感光液9中のビニル系高分子重合体1をアクリル系共重合体(バインダー1)に変えた感光液13を用いた以外は実施例8と同様の実験を行った。

#### 【0194】実施例12

感光液9の代わりに感光液9中のビニル系高分子重合体1をビニル系高分子重合体4に変えた感光液14を用いた以外は実施例8と同様の実験を行った。

#### 【0195】実施例13

感光液9の代わりに感光液9中の2-tert-ブチル-6-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレートの添加量を6重量%にした感光液15を用いた以外は実施例8と同様の実験を行った。

#### 【0196】比較例3

感光液9の代わりに感光液9中の2-tert-ブチル-6-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレートを添加しない感光液16を用いた以外は実施例8と同様の実験を行った。

#### 【0197】実施例14

感光液9の代わりに感光液9中フッ素系界面活性剤(メガファックF-179;大日本インキ(株)製)をポリエチレングリコール1000(和光純薬工業(株)製)に変えた感光液17を用いた以外は実施例8と同様の実験を行った。

#### 【0198】実施例15

感光液9の代わりに感光液9中のフッ素系界面活性剤(メガファックF-179;大日本インキ(株)製)を添加しない感光液18を用いた以外は実施例8と同様の実験を行った。

【0199】以上の結果を表1に示す。表1及び以下の表中の記号の意味は下記のとおりである。

#### 【0200】印刷時の汚れ

- :印刷物の非画線部が汚れない
- △:印刷物の非画線部に若干汚れが発生した
- ×:印刷物の非画線部に汚れが発生した。

#### 【0201】保存性

- :保存後の版を現像しても非画線部が汚れない
- △:保存後の版を現像したところルーペで非画線部が若干汚れていることが確認できる
- △:保存後の版を現像したところ目視で非画線部が若干汚れていることが確認できる
- △×:保存後の版を現像したところ目視で非画線部が汚れていることが確認できる
- ×:保存後の版を現像したところ目視で非画線部が汚れていることが確認できるが汚れのため画線部と非画線部の区別がつきにくい
- ××:保存後の版を現像したところ現像できない。

#### 【0202】

#### 【表1】

	感度 ( $\mu\text{J}/\text{m}^2$ )	印刷時の 汚れ	耐刷性 (枚)	保存性			
				DT-3	DT-5	HT-3	HT-5
実施例1	82	○	15万	○	○	○	○
実施例2	96	○	16万	○	○	○	○
実施例3	82	○	15万	○	○	○	○
比較例1	189	○	3万	○	○	○	○
実施例4	60	△	20万	△	△	△	△
実施例5	163	○	12万	○	○	○	○
実施例6	189	○	8万	○	○	×	×
実施例7	76	△	15万	△	△	△×	△×
実施例8	96	○	10万	○	○	○	○
実施例9	150	○	12万	○	○	○	○
実施例10	96	○	10万	○	○	○	○
実施例11	160	○	12万	○	○	○	○
比較例2	198	○	2万	○	○	○	○
実施例12	87	△	15万	△	△	△	△
実施例13	179	○	8万	○	○	○	○
比較例3	110	○	9万	×	×	×	×
実施例14	198	○	8万	○	○	△×	△×
実施例15	99	△	8万	△	△	△×	△×

【0203】実施例16～19、比較例4～6（請求項9乃至14に係る発明の比較例）

支持体の作成

厚さ0.24mmのアルミニウム板（材質1050、調質H16）を65℃に保たれた5%水酸化ナトリウム水溶液に浸漬し、1分間脱脂処理を行った後水洗した。この脱脂したアルミニウム板を、25℃に保たれた10%塩酸水溶液中に1分間浸漬して中和した後水洗した。下記表2に示す条件下で電解粗面化を行った後、60℃に保った5%水酸化ナトリウム水溶液中で10秒間のデスマット処理を行った。デスマット処理を行った粗面化ア\*

\*ルミニウム板を15%硫酸溶液中で、温度25℃、電流密度10A/dm<sup>2</sup>、電圧15Vの条件で1分間陽極酸化処理を行い、更に3%珪酸ソーダ、温度90℃で封孔処理を行ってアルミニウム支持体2～6を作成した。上記アルミニウム支持体2～6と感光液との組み合わせを表2に示すとおりとした以外は実施例1と同様にして感光性平版印刷版を作成し実施例1と同様に評価した。その結果を下記表3に示す。

【0204】

【表2】

	支持体 No.	電解条件			Ra ( $\mu\text{m}$ )	Rz ( $\mu\text{m}$ )	感光液 No.
		電解液	温度	電流量 ( $\text{c}/\text{dm}^2$ )			
実施例16	2	硝酸(2.0重量%)	35℃	300	0.43	3.06	1
実施例17	3	硝酸(2.0重量%)	35℃	400	0.51	3.21	1
実施例18	3	硝酸(2.0重量%)	35℃	400	0.51	3.21	2
実施例19	4	硝酸(2.0重量%)	35℃	800	0.76	5.12	2
比較例4	3	硝酸(2.0重量%)	35℃	400	0.51	3.21	4
比較例5	5	硝酸(2.0重量%)	35℃	900	0.81	5.23	4
比較例6	6	硝酸(2.0重量%)	35℃	100	0.28	2.96	4

【0205】

【表3】

	感度 ( $\mu\text{J}/\text{m}^2$ )	印刷時の 汚れ	耐刷性 (枚)	保存性			
				DT-3	DT-5	HT-3	HT-5
実施例16	84	○	15万	○	○	○	○
実施例17	79	○	16万	○	○	○	○
実施例18	74	○	15万	○	○	○	○
実施例19	69	○	17万	○	○	○	○
比較例4	60	××	15万	×	×	××	××
比較例5	37	××	20万	×	×	××	××
比較例6	102	×	10万	△	△	△×	△×

## 【0206】実施例20

前記感光液1を用いて実施例1と同様にして作成した感光性平版印刷版を用い、現像液として下記組成の現像液\*

## 現像液1

ベンジルアルコール	360重量部
ジエタノールアミン	210重量部
ペレックスNBL	180重量部
(花王製、t-ブチルナフタレンスルホン酸ナトリウム)	
亜硫酸カリウム	90重量部
水	3000重量部
pH=11.8、有機溶剤量：14.8重量%	

## 実施例21

前記感光液1の代わりに前記感光液2を用いた以外は実施例20と同様の実験を行った。

## 【0208】実施例22

## 現像液2

A珪酸カリウム（日本化学工業社製、 $\text{SiO}_2=26\%$ , $\text{K}_2\text{O}=13.5\%$ ）	400重量部
水酸化カリウム（50%水溶液）	195重量部
N-フェニルエタノールアミン	6.0重量部
プロピレングリコール	50重量部
p-t-ブチル安息香酸	150重量部
亜硫酸カリウム	300重量部
エマルゲン147（ノニオン活性剤；花王（株）製）	5.0重量部
グルコン酸液（50%水溶液）	100重量部
トリエタノールアミン	25.0重量部
水	11500重量部
pH=12.5、有機溶剤量：7重量%	

## 比較例7

前記感光液1の代わりに前記感光液4を用いた以外は実施例20と同様の実験を行った。

## 【0210】実施例23

前記感光液1の代わりに前記感光液5を用いた以外は実

\* 1を用いた以外は実施例1と同様の実験を行った。

## 【0207】

※ 現像液1の代わりに下記現像液2を用いた以外は実施例20と同様の実験を行った。

## 【0209】

※

実施例20と同様の実験を行った。

【0211】以上の結果を下記表4に示す。

## 【0212】

## 【表4】

	感度 ( $\mu\text{J}/\text{m}^2$ )	印刷時 の汚れ	耐刷性 (枚)	保存性			
				DT-3	DT-5	HT-3	HT-5
実施例20	78	○	15万	○	○	○	○
実施例21	85	○	14万	○	○	○	○
実施例22	88	○	15万	○	○	○	○
比較例7	190	○	8万	○	×	×	×
実施例23	61	○	20万	×	×	×	×

## 【0213】実施例24

感光液1中の2-tert-ブチル-6-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル-4-メチルフェニルアクリレート)ペンタエリスリチル-テトラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート](フェノール系重合禁止剤)に変えた感光液19を感光液として用いた以外は実施例1と同様の実験を行った。

## 【0214】実施例25

感光液1中の2-tert-ブチル-6-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル-4-メチルフェニルアクリレート)オクチル化ジフェニルアミン(アミン系重合禁止剤)に変えた感光液20を感光液として用いた以外は実施例1と同様の実験を行った。

## 【0215】実施例26

感光液1中の2-tert-ブチル-6-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル-4-メチルフェニルアクリレート)ジラウリルチオジプロピオネート(イオウ系重合禁止剤)に変えた感光液21を感光液として用いた以外は実施例1と同様の実験を行った。

## 【0216】実施例27

感光液1中の2-tert-ブチル-6-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル-4-メチルフェニルアクリレート)トリフェニルフォスファイト(リン系重合禁止剤)に変えた感光液22を感光液として用いた以外は実施例1と同様の実験を行った。

## 【0217】実施例28

感光液10中の2-tert-ブチル-6-(3-tert-

\* r t-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル-4-メチルフェニルアクリレート)ペンタエリスリチル-テトラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート](フェノール系重合禁止剤)に変えた感光液23を感光液として用いた以外は実施例8と同様の実験を行った。

## 【0218】実施例29

感光液9中の2-tert-ブチル-6-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル-4-メチルフェニルアクリレート)オクチル化ジフェニルアミン(アミン系重合禁止剤)に変えた感光液24を感光液として用いた以外は実施例1と同様の実験を行った。

## 【0219】実施例30

感光液9中の2-tert-ブチル-6-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル-4-メチルフェニルアクリレート)ジラウリルチオジプロピオネート(イオウ系重合禁止剤)に変えた感光液25を感光液として用いた以外は実施例1と同様の実験を行った。

## 【0220】実施例31

30 感光液9中の2-tert-ブチル-6-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル-4-メチルフェニルアクリレート)トリフェニルフォスファイト(リン系重合禁止剤)に変えた感光液26を感光液として用いた以外は実施例1と同様の実験を行った。

【0221】上記実施例24~31の結果を下記表5に示す。

## 【0222】

【表5】

	感度 ( $\mu\text{J}/\text{m}^2$ )	印刷時 の汚れ	耐刷性 (枚)	保存性			
				DT-3	DT-5	HT-3	HT-5
実施例24	92	○	14万	○	△	○	△
実施例25	93	○	13万	○	△	○	△
実施例26	92	○	13万	○	△	○	△
実施例27	93	○	13万	○	△	○	△
実施例28	101	○	9万	○	○△	○	○△
実施例29	101	○	9万	○	△	○	△
実施例30	101	○	9万	○	△	○	△
実施例31	101	○	9万	○	△	○	△

【0223】前記省略記号は下記化合物を意味する。

【0224】

MMA：メチルメタクリレート

EA：エチルアクリレート

MAA：メチルアクリレート

AN：アクリルニトリル

GMA：グリシジルメタクリレート

PGM：プロピレングリコールモノメチルエーテル

MEK：メチルエチルケトン

\* 【0225】

【発明の効果】本発明の感光性組成物は、高感度であり、かつ貯蔵安定性に優れている。また、本発明の感光性平版印刷版は、高感度であり、保存後の汚れ発生がなく、保存後の感度の低下が防止され、かつ耐刷性が優れている。さらにまた、本発明の画像形成方法によれば、高感度であり、感光性平版印刷版の保存による汚れ発生と感度の低下が改善された光重合性組成物の層を有する感光性平版印刷版を用いた画像形成が可能である。

\*

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>6</sup>

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

G 0 3 F 7/029

G 0 3 F 7/029

7/031

7/031

7/033

7/033

7/30

7/30

(72)発明者 川上 壮太

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内